



Ana Sofia de Campos Paquito da Silva

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Caracterização de Novas Tipologias de Fibras Sintéticas

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutor Engenheiro Paulo Fernando Martins
de Magalhães Correia,
Engenheiro de Processo,
FISIPE - Fibras Sintéticas de Portugal,
S.A.

Co-orientador: Doutora Ana Maria Martelo Ramos,
Professora Associada,
Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade Nova de Lisboa

Júri:
Presidente: Doutora Isabel Maria Rola Coelho
Arguente: Doutor Engenheiro Rui Manuel Barata Dias



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Abril 2013

Ana Sofia de Campos Paquito da Silva

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Caracterização de Novas Tipologias de Fibras Sintéticas

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutor Engenheiro Paulo Fernando Martins
de Magalhães Correia

Co-orientador: Doutora Ana Maria Martelo Ramos,

Abril 2013

Copyright

Autorizo os direitos de *copyright* da presente tese de mestrado, denominada “Caracterização de Novas Tipologias de Fibras Sintéticas”.

A Faculdade de Ciências e Tecnologias e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Aos meus pais e irmão que sempre acreditaram que seria capaz – Amo-vos

“Descobrir consiste em ver o que toda a gente viu, mas pensar o que ninguém pensou”

Albert Szent-Györgyi (1893 – 1986)

“Só no dicionário é que o sucesso vem antes do trabalho.”

Albert Einstein (1879 - 1955)

*“O esforço dirigido a um objectivo tem sempre por prémio, com a consecução daquilo a que se aspira, a
satisfação que o triunfo proporciona.”*

Thomas Wittlam Atkinson (1799-1861)

Agradecimentos

Os meus mais sinceros agradecimentos à Administração da FISIFE por permitir a realização do meu estágio curricular, nas suas instalações.

Ao Engenheiro Paulo Correia pela gentileza, prestabilidade, orientação, apoio e ajuda sempre que precisei. Obrigado pela sua preocupação em fazer-me integrar na empresa bem como a sua preocupação em ajudar-me em tudo, sempre que a sua disponibilidade o permitiu.

Ao Chefe de Laboratório Manuel Monteiro, agradeço pela forma simpática e atenciosa com que me recebeu, bem como à ajuda proporcionada sempre que solicitada.

O meu profundo agradecimento a todos os trabalhadores do Laboratório de Análises Físicas e Químicas pelo acolhimento, formação e disponibilidade em me ajudarem sempre que precisei, bem como aos momentos de diversão decorridos ao longo do estágio.

Um agradecimento especial à Professora Doutora Ana Maria Ramos pela excelente preparação académica, amizade e apoio durante todo o decorrer do curso. Obrigada pela oportunidade que me deu em realizar esta tese numa empresa tão prestigiada como a FISIFE, proporcionando-me uma melhor perspectiva do mundo do trabalho, e por acreditar que estaria à altura deste desafio.

A todos os professores que contribuíram para me tornar uma boa profissional e me prepararam para o mundo do trabalho.

O meu profundo agradecimento pela oportunidade de concluir o curso, que sempre desejei tirar, aos meus pais, pois sem os quais seria difícil que tal acontecesse. Por isto, pelo esforço que fizeram em querer fazer de mim alguém melhor, pela compreensão e apoio nos momentos mais difíceis, estou-lhes eternamente grata por tudo!

Ao meu irmão e namorado, que sempre estiveram presentes para me apoiar e motivar nos momentos em que tudo pareceu muito difícil, ajudando-me a encarar todos os problemas como algo passageiro e simples de resolver.

Obrigado por me terem proporcionado momentos de diversão, que me fizeram esquecer as adversidades que foram surgindo na concretização do curso.

A todos os meus familiares, pelo apoio e incentivo na conclusão do curso.

Agradeço a todos os meus amigos de longa data por me darem ainda mais vontade de seguir em frente e um especial obrigado aos colegas universitários mais chegados que me acompanharam e ajudaram durante os cinco anos do curso. Em especial a uma colega universitária e amiga que sempre se mostrou prestável e encorajadora e que sempre me incentivou a confiar nas minhas capacidades.

Agradeço igualmente aos meus colegas de estágio pelos momentos de compreensão, entreajuda e diversão, tornando tudo mais fácil, durante o decorrer dos seis meses de estágio.

A todos os que acreditaram em mim, Muito Obrigado!

Resumo

Este estudo realizou-se nas instalações da FISIFE e teve como objectivo a caracterização de novas tipologias de fibras, no âmbito do controlo do processo e da qualidade do produto final.

Assim, pretendeu-se cumprir os seguintes objectivos:

- i. Validação da substituição dos viscosímetros de Cannon-Fenske por viscosímetros de Ubbelohde;
- ii. Caracterização da granulometria para uma nova tipologia de fibra;
- iii. Caracterização da densidade aparente de um novo polímero;
- iv. Desenvolvimento de uma técnica de quantificação de comónómeros vinílicos;
- v. Quantificação da porosidade da fibra de poliacrilonitrilo (PAN).

No âmbito do objectivo i., concretizaram-se medições de viscosidade manuais recorrendo a viscosímetros de Ubbelohde. Verificou-se que esta propriedade não influencia os valores de especificação de *NSP* estabelecidos, pelo que é possível a substituição dos viscosímetros de Cannon-Fenske por viscosímetros de Ubbelohde.

Para análise da evolução da granulometria, do novo polímero em estudo, ao longo da reacção de polimerização, variou-se a proporção água/monómero. Não foi possível obter-se uma distribuição de tamanhos de partícula (DTP) monodispersa, pelo que se conclui que nos estudos efectuados não se atingiu o estado estacionário em termos de distribuição granulométrica.

A densidade aparente foi medida para avaliação do seu impacto na transferência (por transporte pneumático) e armazenamento do polímero. Este parâmetro é particularmente relevante no dimensionamento dos silos de armazenagem. Verificou-se que o novo polímero tem uma menor densidade aparente e consequentemente ocupa maior volume comparativamente ao polímero padrão. Portanto, silos de armazenagem de dimensão similar aos actuais irão armazenar uma menor quantidade do novo polímero.

Estudou-se uma técnica de quantificação de comónómeros vinílicos. Verificou-se que os tempos das reacções e de banho de gelo influenciam os resultados finais, bem como, possivelmente, as condições de armazenagem dos reagentes. Devido à insuficiência de tempo, não foi possível validar o método.

A porosidade da fibra de poliacrilonitrilo (PAN) foi caracterizada por picnometria de hélio. Concluiu-se que esta técnica não é sensível a esta análise. Por porosimetria de mercúrio e adsorção de azoto, verificou-se a inexistência de poros abertos na fibra PAN.

Palavras-Chave: Massa Molecular; Viscosidade; Granulometria; Densidade aparente; Porosidade.

Abstract

This study was accomplished on FISIFE's plant with the aim of new fiber typologies characterization of, in the framework of process control and final product quality.

Thus, it was intended to fulfill the following objectives:

- i. Validation of replacing Cannon-Fenske viscometers by Ubbelohde viscometers;
- ii. Characterization of particle size of a new type of fiber;
- iii. Characterization of the apparent density of a new polymer;
- iv. Development of a technique for quantifying vinyl comonomers;
- v. Quantification of PAN (Polyacrylonitrile) fiber porosity.

Within the target i., manual viscosity measurements using Ubbelohde viscometers were undergone. It was found that this property does not influence the NSP specification values stated before. Thus it is possible to replace the viscometers of Cannon- Fenske by Ubbelohde viscometers.

Water/monomer ratio throughout the polymerization reaction was studied in order to analyze the particle size evolution of the new polymer under examination, Unfortunately, it was not possible to obtain a monodisperse particle size distribution, whereby it concludes that in the undergone studies the steady state considering the granulometric distribution was not achieved.

Bulk density was measured to evaluate its impact in the polymer transfer (by pneumatic transport) and storage. This parameter is highly relevant for polymer storage silos design. It was found that the new polymer bulk density is lower than the standard one. Thus it occupies an higher volume when compared to the standard polymer. Therefore, storage silos with similar sizes to the present ones will store a lower quantity of the new polymer.

A general technique for quantifying vinyl monomers was studied. It was found that reaction and ice bath times influence the final results, as well as possibly the reagents storage conditions. Due to insufficient time, it was not possible to validate the method.

PAN fiber porosity was characterized by helium pycnometry. It was concluded that this technique is not sensitive enough for this analysis. By mercury porosimetry and nitrogen adsorption, the existence of open pores in the PAN fiber was not found.

Keywords: Molecular Weight, Viscosity, Particle Size, Bulk Density, Porosity.

Índice

1.	FISIPE – Fibras Sintéticas de Portugal S.A.....	1
1.1	Enquadramento da empresa no mundo	1
1.2	Produção da Fibra PAN.....	1
1.2.1	Áreas Fabris	2
1.3	Polimerização Contínua – CP.....	4
2.	Contextualização e Objectivos	9
3.	Polimerização em Suspensão	13
4.	Massa Molecular	15
4.1.1	Viscosidade de Soluções Diluídas de Polímero	18
4.1.2	Influência do solvente na viscosidade da solução.....	23
4.1.3	Relação entre Viscosidade e Massa Molecular	25
4.1.4	Tipos de Viscosímetros.....	26
5.	Granulometria	31
5.1	Técnicas de Caracterização	35
5.1.1	Sedimentação	36
5.1.2	Microscopia	36
5.1.3	Difracção laser	36
6.	Densidade aparente	41
6.1	Técnicas de Caracterização	41
7.	Quantificação de comónómeros vinílicos	43
7.1	Técnicas de caracterização.....	46
7.1.1	Titulação potenciométrica	46
7.1.2	Bromação	47
7.1.3	Cromatografia iónica	48
8.	Porosimetria	51
8.1	Técnicas de Caracterização	54
8.1.1	Picnometria de Hélio	54
8.1.2	Porosimetria de Mercúrio	56
8.1.3	Adsorção de Azoto	63
8.1.4	Scanning Electron Microscopy, SEM	69
8.1.5	Adsorção de Iodo.....	70
9.	Protocolo experimental.....	73

9.1	Massa molecular	73
9.1.1	Equipamentos.....	73
9.1.2	Técnica/ Procedimento Experimental	74
9.2	Granulometria	75
9.2.1	Equipamentos.....	75
9.2.2	Técnica/Procedimento	75
9.3	Densidade aparente	75
9.3.1	Equipamentos.....	75
9.3.2	Técnica/Procedimento	75
9.4	Comonómeros vinílicos	76
9.4.1	Equipamentos.....	76
9.4.2	Técnica/Procedimento	76
9.5	Porosimetria	77
9.5.1	Equipamentos.....	77
9.5.2	Técnica/Procedimento Experimental.....	77
10.	Resultados e discussão	79
10.1	Massa molecular	79
10.2	Granulometria	83
10.3	Densidade aparente	91
10.4	Quantificação de comonómeros vinílicos	93
10.5	Porosidade.....	101
10.5.1	Picnometria de hélio	101
10.5.2	Porosimetria de mercúrio	106
10.5.3	Adsorção de azoto.....	110
11.	Conclusões.....	113
11.1	Perspectivas de trabalho futuro.....	115
12.	Referências bibliográficas.....	117
13.	Anexos	119
13.1	Anexo A: Massa molecular	119
13.1.1	Anexo A.1: Tempos de escoamento e <i>NSP</i> , para diferentes concentrações	119
13.1.2	Anexo A.2: Constantes de Mark-Houwink-Sakurada tabeladas para o poliacrilonitrilo 125	
13.2	Anexo B: Porosidade	126
13.2.1	Anexo B.1: representação esquemática do funcionamento do picnómetro de hélio. 126	

Índice de figuras

Figura 1.1 - Diagrama do processo, simplificado, actualmente implementado na FISIFE (Vários, 2011).....	7
Figura 4.1 - Distribuição das massas moleculares e representação das massas moleculares médias de um polímero.	15
Figura 4.2 – Fluxo correspondente a uma substância.	18
Figura 4.3 – Variação da viscosidade com a taxa de corte.	19
Figura 4.4 – Representação gráfica da equação de Huggins e da equação de Kraemer.....	22
Figura 4.5 - Representação esquemática de um dado polímero num bom solvente (esquerda) e num mau solvente (direita).	23
Figura 4.6 – Determinação das constantes K e a 25	25
Figura 4.7 – Influência da massa molecular na viscosidade de soluções diluídas, no perfil da equação de Huggins.....	26
Figura 4.8 – Viscosímetro de Ostwald (esquerda), viscosímetro de Cannon-Fenske (centro), viscosímetro de Ubbelohde (direita).....	26
Figura 4.9 – Representação esquemática de um viscosímetro de orifício.	27
Figura 4.10 – Viscosímetro de esfera ou de Stokes e queda da esfera ao longo do tubo.	28
Figura 4.11 – Viscosímetro rotacional.....	29
Figura 5.1 – Representação esquemática da diferença de medições em partículas esféricas e não esféricas.	32
Figura 5.2 – Amplitude de características medidas por diferentes técnicas.....	34
Figura 5.3 – Efeito da conversão de resultados entre diferentes tipos de distribuições de tamanho de partículas.	34
Figura 5.4 – Perfil de refração de uma partícula, quando incidida por um feixe de luz.	37
Figura 5.5 – Representação esquemática do funcionamento da técnica de difracção laser.	38
Figura 5.6 – Esquema representativo do erro associado à admissão de forma esférica de todas as partículas.	38
Figura 8.1 – Representação esquemática dos tipos de poros.....	51
Figura 8.2 – Comportamento de vários líquidos sobre uma superfície sólida. Diferentes ângulos de contacto para líquidos molhantes e não-molhantes.....	57
Figura 8.3 – Representação do ângulo de contacto (θ) entre o mercúrio e uma superfície porosa.....	57
Figura 8.4 – Curvas de extrusão e intrusão de mercúrio.	58
Figura 8.5 – Mercúrio retido num sistema de poros artificial de vidro.	60
Figura 8.6 – Curva de intrusão de mercúrio.....	61
Figura 8.7 – Representação da curva de intrusão por incremento de volume.	61
Figura 8.8 – Isotérmica de adsorção de azoto num vidro poroso.....	64
Figura 8.9 – Tipos de isotérmicas de adsorção	65

Figura 8.10 – Gama de diâmetro de poros determinada por porosimetria de mercúrio e de adsorção de azoto.	68
Figura 8.11 – Imagem captada por SEM representativa da porosidade.	69
Figura 8.12 – Determinação gráfica do ponto de equivalência. (b) primeira derivada de (a). (c) segunda derivada de (a).....	71
Figura 9.1 – Equipamento automático para medição de NSP.....	73
Figura 9.2 – Banho de água a 25°C para controlo da temperatura das medições.....	74
Figura 10.1 – Relação entre os valores de NSP medidos por ambos os viscosímetros.	80
Figura 10.2 – Representação gráfica das equações de Huggins e Kraemer.	81
Figura 10.3 – Comparação da distribuição granulométrica, de duas amostras, para dois ensaios de polimerização, realizados em condições de operação distintas.	84
Figura 10.4 – Comparação da evolução granulométrica de duas amostras (H2,H3) para dois ensaios.	85
Figura 10.5 – Comparação da evolução granulométrica para as três últimas recolhas, para dois ensaios de polimerização operados em condições distintas.	86
Figura 10.6 – Comparação da evolução granulométrica, das amostras de tabuleiro, para dois ensaios de polimerização distintos.....	88
Figura 10.7 – Comparação da evolução granulométrica para dois últimos ensaios de polimerização.	89
Figura 10.8 – Evolução granulométrica, para as amostras “tabuleiro”, nos dois últimos ensaios de polimerização.	90
Figura 10.9 – Distribuição granulométrica do ensaio 30 (correspondente ao tabuleiro 3), do ensaio 31 (correspondente ao tabuleiro 4) e do ensaio 32 (correspondente ao tabuleiro 1).	92
Figura 10.10 – Influência do tempo na reacção no volume de título necessário.....	94
Figura 10.11 – Influência da toma e das condições de armazenagem dos reagentes, no erro associado à titulação.	96
Figura 10.12 – Representação gráfica da influência do tempo de permanência no banho de gelo no erro associado à titulação da amostra.	97
Figura 10.13 – Representação gráfica da influência do tempo da reacção 7.1 no erro associado à titulação.	98
Figura 10.14 – Variação do erro associado a cada resultado, para as mesmas condições de operação.....	100
Figura 10.15 – Volume determinado pelo picnómetro, para duas amostras de fibra com propriedades físicas distintas.	102
Figura 10.16 – Volume determinado, para 15 minutos de secagem de duas amostras de fibras com diferentes propriedades de porosidade.	103
Figura 10.17 – Volume determinado para 30 minutos de secagem de ambas as amostras.	104
Figura 10.18 – Volume obtido por picnometria de hélio, para duas amostras com diferentes propriedades, secas durante 30 minutos e cortadas.	105

Figura 10.19 – Representação gráfica das curvas de intrusão e extrusão de mercúrio, para a amostra L11-C234, ensaio 224.	107
Figura 10.20 – Representação gráfica das curvas de intrusão e extrusão de mercúrio, para a amostra L11-C007, ensaio 236.	108
Figura 10.21 – Ensaio a baixas pressões, com a fibra no interior do porta-amstras.....	109
Figura 10.22 – Porta-amstras, com a fibra no seu interior, no final do ensaio.	109
Figura 10.23 – Representação gráfica das curvas de adsorção e dessorção de azoto, para a amostra L11-C234, ensaio 224.	111
Figura 13.1 – Constantes de Mark–Houwink tabeladas para o poliacrilonitrilo, num determinado solvente, temperatura de operação e respectiva técnica de medição. (Masson, J.C., “Acrylic Fiber Technology and Applications”, Marcel Dekker, New York, 1995)	125
Figura 13.2 – Representação esquemática do princípio de funcionamento do picnómetro de gás.	126

Índice de tabelas

Tabela 4.1 – Métodos para determinação da massa molecular de um polímero.....	18
Tabela 5.1 – Variedade de métodos e respectivas técnicas possíveis de implementar. (Merkus, 2009).....	35
Tabela 10.1 – Média de <i>NSP</i> calculado pelos viscosímetros de Cannon-Fenske e Ubbelohde...	79
Tabela 10.2 – Intervalo de especificação para ambos os viscosímetros.	80
Tabela 10.3 – Cálculo da viscosidade relativa e específica.	81
Tabela 10.4 – Viscosidade intrínseca medida pelas equações de Huggins e Kraemer.....	81
Tabela 10.5 – Intervalo de variação da viscosidade intrínseca e da massa molecular.....	83
Tabela 10.6 – Densidade aparente e diâmetro médio das partículas, correspondente a cada ensaio, e respectivo tabuleiro.....	92
Tabela 10.7 – Influência do tempo de gelo na titulação do branco.	93
Tabela 10.8 – Influência do tempo da reacção na titulação do branco.	94
Tabela 10.9 – Estabelecimento das condições operatórias.	95
Tabela 10.10 – Estudo da influência das condições de armazenamento dos reagentes e da toma, no erro de cada titulação.	95
Tabela 10.11 – Influência do tempo de gelo no erro associado à titulação da amostra.....	96
Tabela 10.12 – Influência do tempo da reacção 7.1 no erro associado à titulação.....	98
Tabela 10.13 – Tempos óptimos de operação do teste.....	99
Tabela 10.14 – Erro associada à titulação usando as condições de tempos óptimos de operação.....	99
Tabela 10.15 – Resultados obtidos por picnometria de hélio, sem secagem da fibra.	101
Tabela 10.16 – Cálculo da porosidade, por picnometria de hélio, com secagem da fibra durante 15 minutos.	102
Tabela 10.17 – Cálculo da porosidade, por picnometria de hélio, com secagem da fibra durante 30 minutos.	103
Tabela 10.18 – Cálculo da porosidade, por picnometria de hélio, com secagem de 30 minutos e corte da fibra.....	105
Tabela 10.19 – Resumo da informação fornecida pelo equipamento, para análise da porosidade.	106
Tabela 13.1 – Tempos de escoamento e respectivos <i>NSP</i> para uma concentração de 0,2 g/dl.	119
Tabela 13.2 – Tempos de escoamento e respectivos <i>NSP</i> para uma concentração de 0,3 g/dl.	120
Tabela 13.3 – Tempos de escoamento e respectivos <i>NSP</i> para uma concentração de 0,4 g/dl.	121
Tabela 13.4 – Tempos de escoamento e respectivos <i>NSP</i> para uma concentração de 0,5 g/dl.	122
Tabela 13.5 – Tempos de escoamento e respectivos <i>NSP</i> para uma concentração de 0,6 g/dl.	124

Lista de siglas e abreviaturas

- AN – Acrilonitrilo (monómero)
- CB – Solução aquosa de catalisador;
- CD – Solução aquosa de agente redutor;
- CF – Solução aquosa de agente oxidante;
- DMF – Dimetilformamida
- DTP – Distribuição de Tamanho de Partículas
- HS – solução aquosa ácida;
- LS – Difrração de luz
- NSP – Parâmetro interno de controlo da viscosidade
- OS – Osmometria
- PAN – Poliacrilonitrilo
- SD – Sedimentação e difusão
- SEM – Microscopia electrónica de varrimento, Scanning electron microscope

1. FISIFE – Fibras Sintéticas de Portugal S.A.

1.1 Enquadramento da empresa no mundo

Nascida em 1973, fruto da associação da CUF – Companhia União Fabril, com a Mitsubishi Rayon Co. e a Mitsubishi Corporation, a FISIFE – Fibras Sintéticas de Portugal S.A., é um produtor europeu de fibra acrílica, único em Portugal. Exporta cerca de 98% da sua produção.

A empresa encontra-se cotada na Bolsa de Valores de Lisboa desde 1986 e tem vindo a aumentar a sua capacidade produtiva passando de uma capacidade de produção de 12500 ton/ano para 55000 ton/ano desde 1976 até 2003, respectivamente (Vários, 2011).

Face ao mercado altamente competitivo onde opera, a unidade fabril, fundamentalmente produtora de fibras têxteis *standard*, a empresa reforçou a aposta na Inovação e Desenvolvimento com o objectivo de oferecer uma gama de produtos mais diversificada e de maior valor acrescentado. Tem desenvolvido não só fibras para aplicações têxteis (malhas, decoração, vestuário, entre outras), como também para aplicações técnicas (vias rodoviárias, indústria automóvel, construção civil, entre outras). Desta forma a FISIFE, tem vindo a tornar-se, gradualmente, numa empresa produtora de fibras acrílicas especiais, sendo que actualmente o certificado da FISIFE abrange o cabo, a rama, o penteado, o cru, branqueado, pigmentado e gel dyed.

Com este novo desenvolvimento e de forma a competir com a concorrência, a FISIFE deixa de produzir “O Máximo de Quantidade com a Qualidade Possível” passando a produzir “A Máxima Qualidade na Quantidade Necessária” oferecendo a máxima qualidade e sofisticação de produtos comercializados (Vários, 2011).

1.2 Produção da Fibra PAN

O processo de produção de fibra acrílica e fibra técnica requer várias operações, estando a unidade fabril dividida nas diferentes produções e diversas áreas fabris. De forma a facilitar a visualização do processo, encontra-se na Figura 1.1 um diagrama simplificado do mesmo.

Como citado anteriormente, a FISIFE divide-se em quatro unidades de produção: PSU, PPI, PPA e OE, estando cada uma delas dividida nas respectivas áreas fabris:

i) Produção de Polímeros, Solventes e Utilidades (PSU). Envolve:

- Área de Recuperação de Solvente (SR);
- Parque de Tanques (TF);
- Área de Utilidades (UT);
- Área de Polimerização Contínua (CP);
- Parque de Silos (PS).

ii) Produção de Produtos Intermédios (PPI). Envolve:

- Área de preparação de Xarope (DP);
- Área de Extrusão ou Spinning (SP);
- Cozinha de cores;

iii) Produção de Produtos Acabados (PPA). Engloba:

- Área de Corte e Embalagem (CB);
- Área de Conservação de Cabo ou Tow-to-Top (TT);

iv) Produção de Fio. Envolve a Fiação Open-End (OE).

A unidade fabril é ainda constituída por:

- i) Instalações Piloto (IP);
- ii) Laboratório (LAB), no qual se asseguram os parâmetros físicos e químicos das fibras;
- iii) Manutenção Eléctrica e Instrumentação (MEI);
- iv) Manutenção Mecânica (MM);
- v) Armazém de produtos acabados;
- vi) Armazém de peças de reserva.

De forma a poder compreender-se melhor o fluxo do processo de produção da FISIFE, segue-se uma informação mais detalhada das áreas fabris.

1.2.1 Áreas Fabris

Área TF

Nesta área são armazenadas as matérias-primas principais e secundárias do processo.

Área CP

É composta pelas etapas de polimerização, filtração, peletização, secagem e moagem do copolímero. A reacção de polimerização em suspensão aquosa do AN ocorre sob condições controladas, e na presença de vários aditivos numa bateria de quatro reactores CSTR.

À suspensão aquosa proveniente dos reactores é adicionado um agente inibidor e seguidamente submetida a uma destilação sob vácuo numa coluna de *stripping*. Posteriormente, o polímero é filtrado e lavado num filtro rotativo de vácuo obtendo-se o polímero húmido que é de seguida convertido em *pellets* e enviado a um secador de tela para ser convertido em pó num moinho de martelos. Este pó é de seguida transportado pneumáticamente para um dos cinco silos de armazenagem (Área PS).

A recuperação dos monómeros que não reagiram é constituída por duas colunas de *stripping* onde uma opera a vácuo e outra a pressão normal ("*Slurry Stripping*").

Área DP

O polímero proveniente da Área CP é então dissolvido num solvente apropriado por aumento da temperatura, obtendo-se uma solução viscosa designada por Xarope.

Os desperdícios de polímero, xarope e fibra são reprocessados, originando Xarope Regenerado. Todo o xarope é filtrado através de um conjunto de filtros de prensa, de forma a remover todas as partículas não dissolvidas para posterior bombeamento para a Área SP.

Área SP

Nesta área serão feitas todas as operações de transformação do xarope, proveniente da Área DP, em fibra (designada na gíria por *spun tow*) que será seguidamente encaminhada para a Área CB.

A etapa de coagulação ocorre fazendo passar o xarope por fieiras através de banhos que contêm misturas água/solvente, originando filamentos agrupados em fitas que são posteriormente lavados e estirados para remoção de solvente. Por último, são tratados com uma mistura de agentes de acabamento, secos em rolos secadores, frisados e finalmente recolhidos em contentores.

A recuperação do solvente e da água proveniente dos banhos de coagulação e da etapa de lavagem é feita na Área SR.

Área CB

Para que as propriedades físicas sejam melhoradas, e as tensões internas das fibras provenientes da Área SP sejam eliminadas, estas sofrem um tratamento térmico com vapor em autoclaves designado por recozimento. Daqui embala-se a fibra recozida para expedição na forma de cabo e a restante é novamente frisada e cortada no comprimento desejado e embalada em fardos de expedição.

Área TT

Nesta área o cabo proveniente da Área CB é convertido numa mecha contínua de fibras rebentadas por tracção, que posteriormente são misturadas e penteadas originando uma mecha final, designada por *top*. Finalmente são prensadas e enfardadas para expedição.

Área OE

Destina-se à produção de fio têxtil 100% acrílico.

Área SR

As soluções aquosas provenientes da Área de Fiação são separadas por destilação em solvente e água recuperada para serem recirculados para as áreas DP e SP. As impurezas sólidas são separadas e os produtos de hidrólise do solvente são removidos e recuperados.

Área UT

Esta área dispõe de instalações para produção e fornecimento de água industrial gelada, água de refrigeração e desionizada, azoto, ar comprimido para uso geral e ar comprimido para processo e instrumentos.

A energia eléctrica é fornecida pela empresa FISIGEN, situada no perímetro fabril da FISIPE. Trata-se de uma unidade de cogeração, que utiliza gás natural, fornecendo vapor à FISIPE e energia eléctrica à rede

A fibra é finalmente colocada em armazém. Após realizados testes de qualidade da fibra pelo Controle de Qualidade e confirmada a sua conformidade, é disponibilizada para venda aos clientes pela Direcção Comercial.

1.3 Polimerização Contínua – CP

Tendo em conta que este estudo se insere maioritariamente na etapa de polimerização, abordar-se-á esta etapa do processo com maior detalhe.

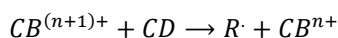
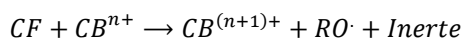
A polimerização de fibras sintéticas de PAN é realizada por polimerização radicalar em suspensão, na qual são controlados parâmetros como a temperatura, pH, pressão, agitação e fracção monómero-água, de forma a obter-se uma conversão superior a 80%.

A reacção decorre em contínuo sob condições de operação controladas. O pH da mistura reaccional é controlado por adição de HS e para catálise são utilizadas soluções de CB, CD e CF.

Em polimerização em suspensão aquosa é necessária a adição de iniciadores, para que a reacção ocorra. Neste tipo de polimerização o sistema de iniciação é do tipo redox. Originam-se radicais livres, que reagem com o monómero, dando início à polimerização. Este processo é eficiente a temperaturas relativamente baixas, sendo por isso de interesse industrial (Masson, 1995).

Na FISIPE recorre-se ao mesmo sistema de iniciação, utilizando CF e CD como agente oxidante e redutor, respectivamente. Neste processo é necessário o controlo do pH, uma vez que a pH superior ao pretendido a reacção redox não ocorre pois os iões do CB precipitam, levando a que a reacção redox não se inicie.

O mecanismo reaccional é descrito pelas seguintes equações:



Esquema reaccional 1.1

Como se pode verificar pelo esquema reaccional 1.1, a segunda reacção além de regenerar o catalisador também origina uma espécie radicalar, favorecendo a polimerização em cadeia.

O radical $RO\cdot$ reage com os monómeros dando início à cadeia polimérica. A reacção de iniciação é então:

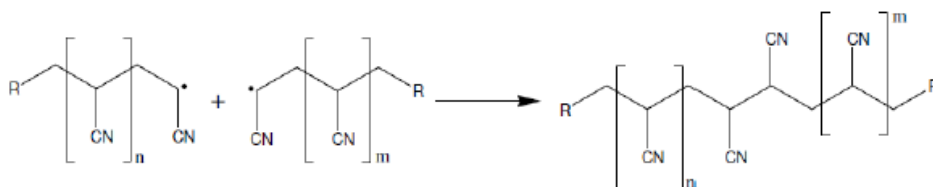


Esquema reaccional 1.2

Uma vez que os monómeros são ligeiramente solúveis em água, a reacção de polimerização tem início na fase aquosa. No entanto, à medida que a cadeia polimérica se propaga, esta torna-se insolúvel, levando a que o crescimento desta em fase aquosa seja mínimo. Como tal a reacção de propagação ocorre na fase orgânica até à fase de terminação (Masson,1995).

Uma vez iniciada a polimerização radicalar, esta prossegue como uma polimerização por adição, até que ocorra a etapa de terminação.

A terminação do crescimento de cadeia pode ocorrer por dois processos distintos. São eles por recombinação de duas cadeias (esquema reaccional 1.3) ou por transferência de cadeia para o redutor (CD) (esquema reaccional 1.4). O primeiro mecanismo é indesejável, pois levará a comprimentos de cadeia superiores ao desejado.



Esquema reaccional 1.3



Esquema reaccional 1.4

A etapa de terminação por transferência de cadeia para o CD é favorecida por aumento da temperatura e leva à formação de um radical que funciona como iniciador. Assim, quando a terminação ocorre por este mecanismo, o crescimento de cadeia termina, mas a polimerização continua.

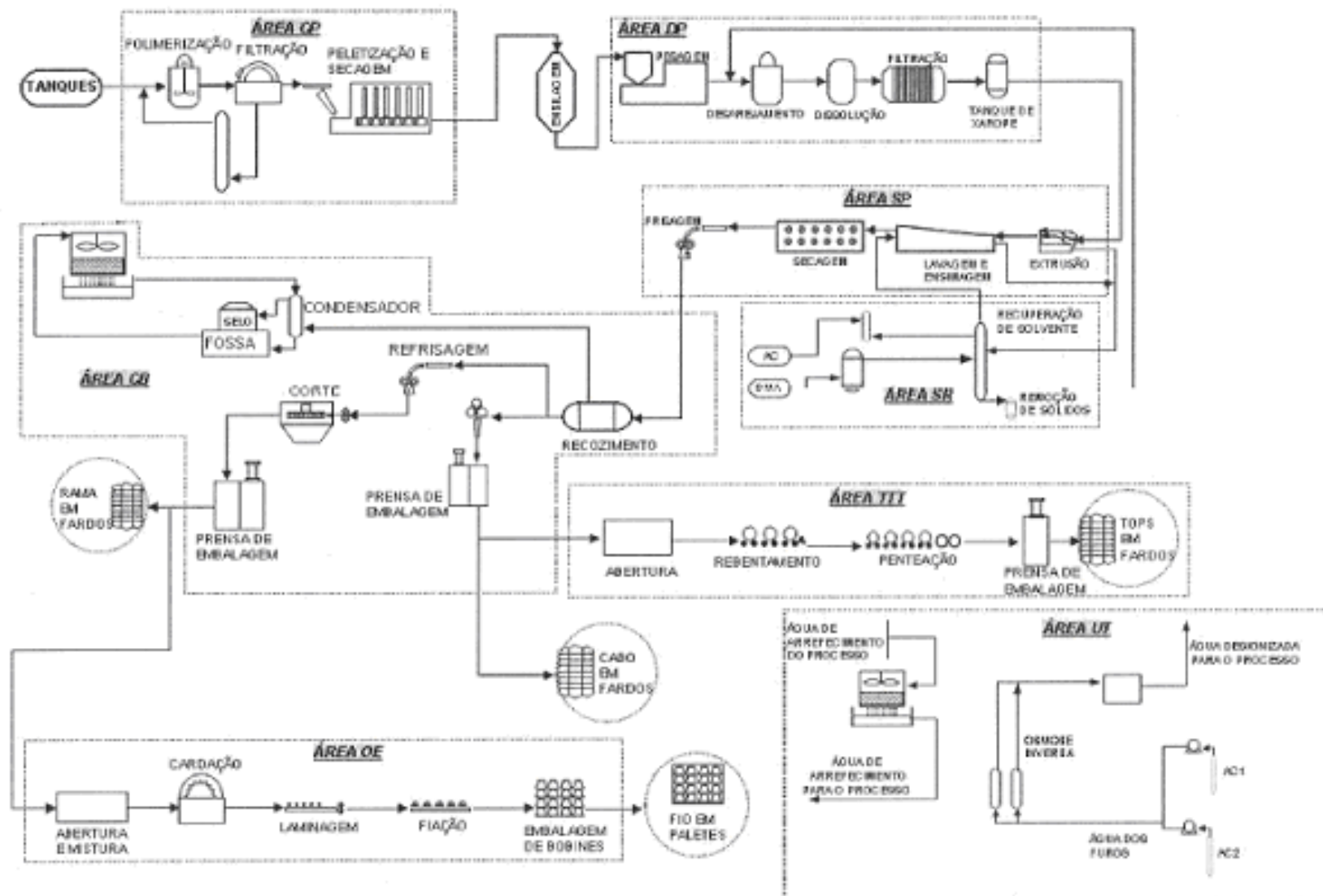


Figura 1.1 - Diagrama do processo, simplificado, actualmente implementado na FISPE (Vários, 2011).

2. Contextualização e Objectivos

Como em qualquer instalação fabril, o controlo de qualidade do produto produzido assegura a sua aceitação no mercado. No caso em estudo, esta qualidade está directamente relacionada com as propriedades do polímero processado e do respectivo produto final a que dá origem. Como tal, são efectuados, diariamente, vários testes físicos e químicos de forma a caracterizar quer o processo de produção, quer o produto final.

A etapa de polimerização requer um controlo muito rigoroso de parâmetros como a massa molecular, a distribuição do tamanho das partículas, a densidade aparente e a quantificação da composição monomérica. Além da necessidade de controlo dos parâmetros de processo, é igualmente importante caracterizar o produto final obtido, a fibra PAN, de forma a poder avaliar-se se este se encontra dentro dos parâmetros de especificação. Esta última sofre vários testes físicos que estabelecem as condições de resistência mecânica da mesma.

No âmbito do alargamento do leque de produtos comercializados, seria benéfico o conhecimento da porosidade da fibra produzida, uma vez que permitiria a adaptação da fibra produzida conforme a sua aplicação final. Ou seja, a variação desta propriedade permite que exista uma gama maior de produtos disponíveis que serão implementados conforme as necessidades do consumidor.

Assim, o presente estudo pretende avaliar parâmetros chave nas condições de polimerização e caracterizar, em termos de porosidade, a fibra produzida e comercializada pela FISIFE.

Os polímeros produzidos na FISIFE apresentam um fluxo newtoniano de baixa viscosidade quando dissolvido em DMF, pelo que a técnica mais adequada para medição da sua **viscosidade** específica é a viscosimetria capilar. Actualmente são utilizados viscosímetros de Cannon-Fenske para fazer estas medições automaticamente através de um equipamento específico.

Devido à descontinuidade de produção deste equipamento automático, que por sua vez utiliza viscosímetros de Cannon-Fenske, e ao difícil e excessivo custo de manutenção dos mesmos, torna-se cada vez mais inevitável a substituição do equipamento e consequentemente dos viscosímetros por viscosímetros de Ubbelohde.

Desta forma, e devido ao facto de actualmente se comercializarem quase exclusivamente equipamentos automáticos para medições de viscosidade recorrendo a viscosímetros de Ubbelohde, seria necessário avaliar a viscosidade da solução através destes viscosímetros antes de os implementar. Os viscosímetros de Ubbelohde são uma melhoria dos viscosímetros de Cannon-Fenske, visto acarretarem um menor erro associado às medições e requererem um menor rigor na medição do volume de amostra (Pinto, 2010).

Portanto, pretende-se não só validar a análise da viscosidade utilizando viscosímetros de Ubbelohde (para verificar se esta substituição é ou não possível sem que sejam necessárias

alterações a nível da especificação), mas também elaborar um estudo estatístico no qual se apresente a variação da **massa molecular** com a viscosidade intrínseca.

Além da massa molecular, a **distribuição do tamanho de partículas** do polímero é também um parâmetro muito importante na etapa de polimerização, sendo por isso indispensável o seu controlo ao longo do processo.

Tendo em conta a concorrência e a necessidade de maior versatilidade por parte da empresa, a FISIFE procura a sua inserção no mercado da fibra de carbono, tentando para tal, sintetizar fibras precursoras de melhor qualidade para este fim. No âmbito do estudo das condições de polimerização dos novos polímeros, a dispersão do tamanho de partículas na suspensão reaccional tem um papel relevante na optimização do processo.

Desta forma, pretende-se obter, para os novos polímeros, uma distribuição de tamanho de partículas (DTP) monodispersa. Tal é possível pelo ajuste de parâmetros como a agitação do meio reaccional e a proporção água/monómero.

Para além da DTP, também a **densidade aparente** dos polímeros é importante, na medida em que se correlaciona com os requerimentos do transporte pneumático até aos silos de armazenagem, bem como com a dimensão destes, evitando gastos económicos desnecessários. Desta forma, pretende-se fazer o estudo deste parâmetro para um novo polímero em desenvolvimento, para se ter uma ideia do volume ocupado por este.

A **quantificação de comonomeros vinílicos** é deveras importante na caracterização de copolímeros. Estes produtos apresentam um papel muito importante na produção de fibra precursora de elevada qualidade para posterior produção de fibra de carbono. No desenvolvimento do método, utilizar-se-á como composto modelo o ácido itacónico (AI).

O ácido itacónico foi descoberto como produto da reacção de destilação pirolítica do ácido cítrico. No entanto, pode também ser sintetizado através por fermentação de carboidratos como a glucose (Chandragiri & Sastri, 2011).

Este é usado em todo o mundo na síntese industrial de resinas como poliésteres, plásticos e vidro artificial, e na preparação de compostos bioactivos usados no ramo da agricultura, farmácia e medicina, entre outras aplicações.

Devido à sua elevada estabilidade, a temperaturas moderadas, quer em meios ácidos, neutros ou ligeiramente básicos, este produto é muito requisitado (Chandragiri & Sastri, 2011).

Recentemente tem sido estudado o seu comportamento como comonomero na produção de fibra PAN, no entanto, devido à sensibilidade comercial deste assunto apenas uma breve descrição se encontra disponível acerca deste tema.

No âmbito da presente tese, pretende-se validar um método que quantifique de um modo geral comonomeros vinílicos, sendo o desenvolvimento no âmbito desta tese restrito ao AI.

Estas propriedades - a massa molecular, a distribuição do tamanho de partículas, a densidade aparente e a quantificação de comonomeros vinílicos - são de elevada relevância para assegurar que o polímero esteja nas condições necessárias para prosseguir para a etapa seguinte: produção da fibra de PAN.

É igualmente importante conhecer as características da fibra, de forma a poder saber-se quais as suas aplicações do mercado. Desta forma, o conhecimento da sua **porosidade** é uma propriedade muito importante para caracterizar o produto final, uma vez que, analogamente à massa molecular, também tem grande influência sobre as propriedades físicas e mecânicas do produto final. Assim, este parâmetro determina a utilização, nas diversas áreas de engenharia, de muitos materiais, pois características como a durabilidade e resistência à corrosão e ao desgaste dependem desta propriedade.

Este parâmetro é influenciado pelas condições de operação na etapa de *Spinning*. E deve ser controlado de acordo com o tipo de aplicação da fibra. Para um aumento de resistência pretende-se uma fibra o menos porosa possível. Se, pelo contrário, se pretender uma fibra com menor resistência, mas que, em contrapartida, proporcione propriedade de beleza (como anti-borboto) e conforto (para vestuário desportivo, etc.) será desejada uma fibra com maior porosidade.

Suspeita-se que as fibras de PAN produzidas pela FISIFE sejam caracterizadas por diferente porosidade, no entanto não se tem um valor quantitativo desta grandeza.

De modo a poder caracterizar-se quantitativamente a porosidade das fibras, foram realizados testes com base nas técnicas de porosimetria de mercúrio e de adsorção de azoto, pela Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Utilizando os recursos disponíveis na FISIFE, pretendeu-se quantificar a porosidade das fibras de PAN recorrendo à técnica de picnometria de hélio para que seja possível complementar os resultados obtidos pelos dois métodos supracitados.

3. Polimerização em Suspensão

A polimerização do acrilonitrilo pode realizar-se por polimerização em massa, em solução ou em suspensão aquosa. Este último processo é o mais utilizado devido à facilidade de controlo da temperatura da reacção, à simplicidade das condições da reacção e à homogeneidade do produto (Asua, 2007).

Por estas razões, a polimerização radicalar em suspensão, é muito utilizada para produção de uma vasta variedade de polímeros comerciais de grande inserção no mercado, como o policloreto de vinilo (PVC), o poliestireno (PS), o poliestireno expandido (EPS), o polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), o poliacetato de vinilo (PVAc), entre outros (Asua, 2007).

Os polímeros produzidos por este processo caracterizam-se pelo seu elevado grau de pureza, quando comparados com a polimerização em emulsão. Por outro lado, a reduzida produtividade (devido à dispersão do meio), o tratamento do meio de dispersão (para remoção de todas as impurezas) e a dificuldade de produção de copolímeros homogéneos, especialmente quando os monómeros apresentam diferentes reactividades e solubilidades numa fase contínua, constituem algumas das desvantagens deste processo (Asua, 2007).

Uma das maiores vantagens da polimerização em suspensão é a possibilidade de controlo da distribuição do tamanho de partículas, característica muito importante não só para optimização da reacção, como também economicamente, uma vez que permite estabelecer o tamanho dos silos de armazenagem do produto final, através do controlo da densidade aparente.

Geralmente, a polimerização em suspensão aquosa realiza-se em reactores do tipo CSTR, formando-se três fases distintas. Uma fase aquosa, na qual permanecem dissolvidas os aditivos inorgânicos, uma fase orgânica, constituída pelos monómeros e uma fase sólida, que corresponde ao polímero que se vai formando.

A solubilidade do monómero na fase aquosa pode afectar a velocidade de polimerização e a distribuição de massas moleculares do polímero.

Como citado no capítulo 2, a massa molecular do polímero, a distribuição do tamanho de partículas (DTP) e a concentração de comonómeros vinílicos constituem parâmetros relevantes para o controle da reacção de polimerização.

A **massa molecular** está relacionada com as propriedades morfológicas, mecânicas, reológicas e ópticas, condicionando portanto as suas inúmeras aplicações. A DTP influi significativamente em várias etapas da produção como o transporte e compactação, além de afectar a microestrutura do material, influenciando a resistência mecânica, a densidade e as propriedades térmicas e eléctricas dos produtos processados.

A determinação de massa molecular não pode ser feita pelo mesmo processo de cálculo utilizado para compostos puros de baixa massa molecular, uma vez que se tornaria muito difícil esta análise, não só pela vasta dimensão da cadeia polimérica, como também pela diferente distribuição da massa molecular existente numa cadeia (pois é raro que estas possuam o mesmo tamanho). Também a

DTP é uma etapa critica em qualquer polimerização, uma vez que a optimização incorrecta deste parâmetro poderá levar a perdas económicas decorrentes de produtos de baixa qualidade.

Para a formulação do copolímero de poliacrilonitrilo, é necessário quantificar a quantidade de acrilonitrilo, bem como dos copolímeros, uma vez que esta proporção pode influenciar a reacção de polimerização, dependendo do tipo de comonómero utilizado.

Por conseguinte, a **quantificação do comonómero** é muito importante em todo o processo de polimerização.

Depois de seco, o polímero é transportado por transporte pneumático até aos silos onde é armazenado. O volume dos mesmos é definido conforme a **densidade aparente** do polímero, como tal esta torna-se igualmente uma propriedade importante, a nível industrial, evitando gastos económicos desnecessários.

Depois de todas as condições de polimerização controladas e optimizadas, o monómero assegura todas as condições necessárias para uma polimerização favorável.

A caracterização da fibra é muito importante, visto ser imperativo que esta apresente condições mecânicas e reológicas favoráveis ao tipo de aplicação comercial a que se destina. Assim, antes de ser comercializada, a fibra de PAN passa por alguns testes físicos de qualidade, como medição de finura, tenacidade e alongamento, entre outros.

Além dos testes físicos supracitados, a quantificação da porosidade da fibra é também um factor muito importante, uma vez que afecta a absorção de humidade, o isolamento térmico, as propriedades de filtração e a suavidade do material, entre outras propriedades.

4. Massa Molecular

A composição estrutural de um polímero, seja esta natural ou sintética, é resultado da união aleatória das unidades repetitivas de monómero que originam macromoléculas, não necessariamente do mesmo tamanho, que conseqüentemente levam a uma distribuição de tamanhos diferentes ao longo da cadeia polimérica.

As propriedades finais dos polímeros são fortemente dependentes das suas massas moleculares médias, da amplitude da distribuição de massa molecular (normalmente expressa através do índice ou grau de polidispersão, PD) e também da forma desta distribuição.

A distribuição de tamanhos pode ser muito estreita para polímeros formados por crescimento linear e condições homogêneas ou muito ampla, especialmente quando a cadeia é ramificada ou sujeita a condições heterogêneas (Pollock & Kratz, 1980).

Uma vez que existe uma distribuição de massas moleculares, não é possível obter um valor único e definido para a mesma, sendo por esta razão calculada com base numa média de massas moleculares da distribuição (cf. Figura 4.1).

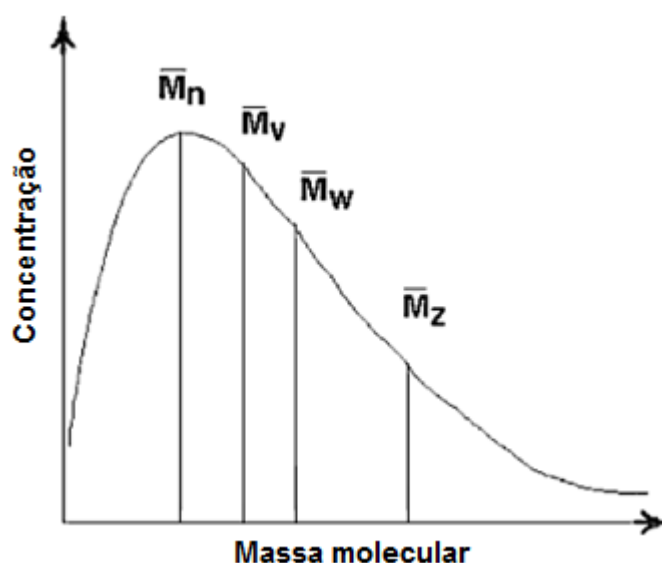


Figura 4.1 - Distribuição das massas moleculares e representação das massas moleculares médias de um polímero.

Adaptado de Lucas, Soares & Monteiro, (2001).

Desta forma, a determinação da massa molecular de um polímero é na realidade uma massa molecular média, sendo as principais medidas do mesmo:

- Massa molecular média em número, M_n :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

Equação 4.1

A massa molecular média em número corresponde à massa, em gramas, de $6,023 \times 10^{23}$ moléculas (Pollock & Kratz, 1980).

- Massa molecular médio em massa, M_w :

$$\overline{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Equação 4.2

- Massa molecular médio viscosimétrica, M_v :

$$\overline{M}_v = \left[\frac{\sum N_i M_i^{i+a}}{\sum N_i M_i} \right]^{\frac{1}{a}}$$

Equação 4.3

Onde,

N_i – Número de moléculas da espécie i ;

M_i – Massa molecular da molécula de espécie i ;

a – Constante que depende do polímero, solvente e temperatura.

A variação do tamanho das cadeias de uma amostra de polímero é dada pela relação M_w/M_n e denomina-se índice ou grau de polidispersão (PD). Tem uma profunda influência sobre as propriedades dos polímeros no estado sólido (Lucas, Soares & Monteiro, 2001).

Os valores de M_v , para polímeros polidispersos, são mais próximos de M_w do que de M_n . É de notar que moléculas de massa molecular mais baixa influenciam mais o valor de M_n , enquanto moléculas de massa molecular mais elevada influenciam mais o M_w (Lucas, Soares & Monteiro, 2001).

A massa molecular média em massa, para polímeros polidispersos, é geralmente superior à massa molecular média em número. Apenas para polímeros monodispersos, as massas moleculares médias em massa e em número são iguais (Pollock & Kratz, 1980).

Polímeros que apresentem um grau de polidispersão próximo de 1 são denominados monodispersos e só são obtidos por técnicas especiais de polimerização nas quais os processos de iniciação e de crescimento de cadeia são sincronizados. Valores de grau de polidispersão entre 1,5 e 5 são característicos de polímeros polidispersos, caso típico dos polímeros comerciais. No entanto,

valores de grau de polidispersão maiores que 10 também são comuns, como é exemplo o polietileno e o polipropileno de alta densidade (Pinto, 2010).

Embora a estrutura química do polímero seja igual, massas moleculares diferentes podem mudar completamente as propriedades deste (propriedades físicas, mecânicas, térmicas, reológicas entre outras) e por esta razão, os polímeros são caracterizados principalmente pela sua massa molecular.

Deste modo, se o estudo envolver parâmetros cinéticos de polimerização ou determinação do grau de funcionalização em polímeros com grupos funcionais específicos, é mais indicada a determinação da massa molecular média em número (M_n). Por outro lado, se o desejado for entender as propriedades mecânicas e físicas, é necessário conhecer os valores de M_n e M_w (Lucas, Soares & Monteiro, 2001).

De entre os vários métodos que permitem determinar a massa molecular, pode-se distinguir os métodos absolutos, que incluem medidas de propriedades coligativas, osmometria, análise dos grupos funcionais (fornecem a massa molecular média em número), difracção de luz, ultracentrifugação (fornecem a massa molecular média em massa) e os que necessitam de calibração, utilizando-se uma amostra padrão de massa molecular conhecida. Estes últimos requerem a medida de viscosidade em solução e cromatografia de exclusão por tamanho ou molecular (SEC) e fornecem também a distribuição da massa molecular (Lucas, Soares & Monteiro, 2001).

Pode-se desta forma definir o método mais adequado para determinação da massa molecular do polímero, como apresentado na tabela 4.1.

Conhecida a massa da amostra polimérica, o cálculo de M_n poderá ser feito através de métodos baseados na análise dos grupos terminais e em medidas das propriedades coligativas (osmometria), uma vez que estes métodos fornecem o número de moléculas por grama de material (Lucas, Soares & Monteiro, 2001).

O cálculo da massa molecular média em massa requer a utilização de métodos mais sensíveis à presença de moléculas de tamanhos maiores, nomeadamente técnicas de difracção de luz (Lucas, Soares & Monteiro, 2001).

Tabela 4.1 – Métodos para determinação da massa molecular de um polímero.
Adaptado de Lucas, Soares & Monteiro, (2001).

Método	Tipo de medição	Massa Molecular
Análise dos grupos funcionais	Absoluta	\overline{M}_n
Ebulioscopia e crioscopia	Absoluta	\overline{M}_n
Pressão osmótica	Absoluta	\overline{M}_n
Osmometria de pressão de vapor	Absoluta	\overline{M}_n
Difracção de luz	Absoluta	\overline{M}_w
Difracção de raios-X a baixo ângulo	Absoluta	\overline{M}_w
Ultracentrifugação	Absoluta	\overline{M}_w
Viscosidade	Relativa	\overline{M}_v
Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)	Relativa	\overline{M}_n e \overline{M}_w

4.1.1 Viscosidade de Soluções Diluídas de Polímero

A viscosidade caracteriza-se pelo fluxo correspondente ao deslocamento de uma dada substância através de uma superfície sob acção de uma tensão externa, podendo ser uma substância de baixa massa molecular, um polímero fundido ou uma solução de polímero. Para qualquer um dos casos, as moléculas deslocam-se com velocidades diferentes, sendo que as que se encontram junto à superfície do material têm menor velocidade de escoamento devido ao atrito entre a substância e o material. Por outro lado, as moléculas situadas no interior do fluido têm uma velocidade muito superior. Este fenómeno é facilmente representado pela figura 4.2.

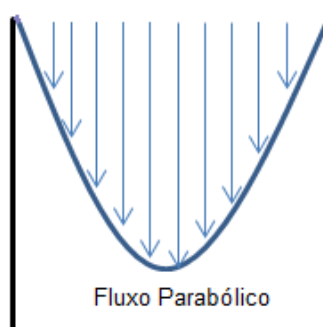


Figura 4.2 – Fluxo correspondente a uma substância.
Adaptado de Lucas, Soares & Monteiro, (2001).

A viscosidade pode ou não depender da tensão aplicada (tensão de corte) e do gradiente de velocidades.

Quando uma tensão é aplicada a um polímero, as cadeias deste orientam o fluxo numa só direcção. No entanto, esta orientação é perturbada pela mobilidade térmica das cadeias, uma vez que quanto maior esta for, maior será o número de colisões entre as cadeias e maior será a resistência ao fluxo e, portanto, maior será a viscosidade. Este efeito de mobilidade térmica pode ser evitado por aumento da tensão ou do gradiente de velocidades a aplicar ao sistema, pois o grau de orientação das cadeias aumentará e, por consequência, a viscosidade diminuirá. Desta forma, a viscosidade relaciona-se com a tensão de corte, verificando-se que a orientação das cadeias poliméricas torna-se máxima quando se aumenta muito a taxa de corte, levando a uma viscosidade mínima. A figura 4.3 descreve este comportamento (Lucas, Soares & Monteiro, 2001).

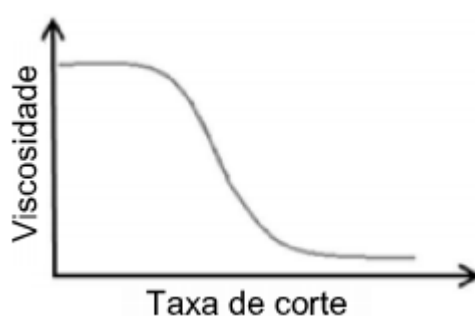


Figura 4.3 – Variação da viscosidade com a taxa de corte.
Adaptado de Lucas, Soares & Monteiro, (2001).

A viscosidade de um sistema polimérico depende de vários factores como a massa molecular do polímero, a tensão e velocidade de corte, a temperatura e a natureza do solvente (soluções de polímeros).

Para macromoléculas, o facto de cada cadeia estar exposta a diferentes acções de velocidade e fluxo, leva a um aumento de viscosidade da solução, mesmo que para soluções diluídas, com uma relação linear com a concentração de polímero.

Os métodos mais comuns de medida da viscosidade baseiam-se em medidas da resistência ao escoamento através de um capilar, retenção do tempo de queda de uma esfera através de um líquido viscoso e por rotação de um cilindro concêntrico imerso num líquido (Pinto, 2010).

A viscosidade medida recorrendo à resistência ao escoamento através de um capilar segue a equação de Poiseuille, que estabelece uma relação entre o tempo de escoamento e a viscosidade de um líquido através de um capilar:

$$\eta = \frac{\Pi \cdot \Delta p \cdot r^4}{8l \cdot V} t$$

Equação 4.4

Onde,

r – Raio do capilar;

l – Comprimento do capilar;

Δp – Diferença de pressão entre as extremidades do capilar;

V – Volume do líquido;

t – Tempo de escoamento.

As variáveis r , l , e V são relativas ao viscosímetro e p depende da densidade do líquido.

É muito comum determinar a viscosidade da solução em relação ao solvente puro. Esta relação denomina-se de viscosidade relativa, η_{rel} (também designada segundo a terminologia recomendada pela IUPAC por razão de viscosidade):

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{solução}}{\eta_{solvente}} = \frac{\rho_{solução} \times t_{solução}}{\rho_{solvente} \times t_{solvente}}$$

Equação 4.5

Para soluções diluídas, $\rho_{solução} \approx \rho_{solvente}$, logo:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{solução}}{\eta_{solvente}} \approx \frac{t_{solução}}{t_{solvente}}$$

Equação 4.6

Onde,

t – Tempo de escoamento da solução;

t_0 – Tempo de escoamento do solvente puro.

A viscosidade específica define-se como a razão entre a diferença dos tempos de escoamento da solução e do solvente puro e o tempo de escoamento do solvente puro, e depende da concentração do soluto.

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{t - t_0}{t_0}$$

Equação 4.7

Relacionando a viscosidade específica com a concentração da solução obtém-se a viscosidade reduzida (também designada segundo a terminologia recomendada pela IUPAC por número de viscosidade):

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$$

Equação 4.8

Define-se ainda a viscosidade inerente (também designada segundo a terminologia recomendada pela IUPAC por número de viscosidade logarítmico) pela expressão:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c}$$

Equação 4.9

Finalmente, a viscosidade intrínseca (também designada segundo a terminologia recomendada pela IUPAC por número de viscosidade limite) é dada pela expressão:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = [\eta]$$

Equação 4.10

Esta exprime o efeito de uma partícula isolada sobre a viscosidade do solvente, e obtém-se por extrapolação gráfica da relação da viscosidade reduzida com a concentração e é expressa em m³/kg.

A viscosidade intrínseca relaciona-se directamente com o volume hidrodinâmico da partícula, em que quanto maior o volume maior será a interacção polímero-solvente, e por conseguinte maior será viscosidade intrínseca (Pinto, 2010).

Quanto mais favorecida for a interacção polímero-solvente, maior será a viscosidade intrínseca.

Várias relações empíricas são usadas para determinação da viscosidade intrínseca, sendo algumas delas as seguintes:

- Equação de Huggins:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c$$

Equação 4.9

- Equação de Kraemer:

$$\left(\frac{\ln \eta_{rel}}{c} \right) = [\eta] + [\eta]^2 k'' c$$

Equação 4.10

- Equação de Shulz-Blaschke:

$$\eta_{red} = [\eta] + [\eta] k''' \eta_{sp}$$

Equação 4.11

Para todas as equações, k' , k'' e k''' são constantes específicas do polímero a uma dada temperatura e num determinado solvente, sendo que $k' - k''$ é aproximadamente 1/2.

As equações de Huggins e Kraemer são facilmente verificadas pela relação gráfica entre a variação da viscosidade reduzida ou da viscosidade inerente e a variação da concentração, como ilustra a Figura 4.4.

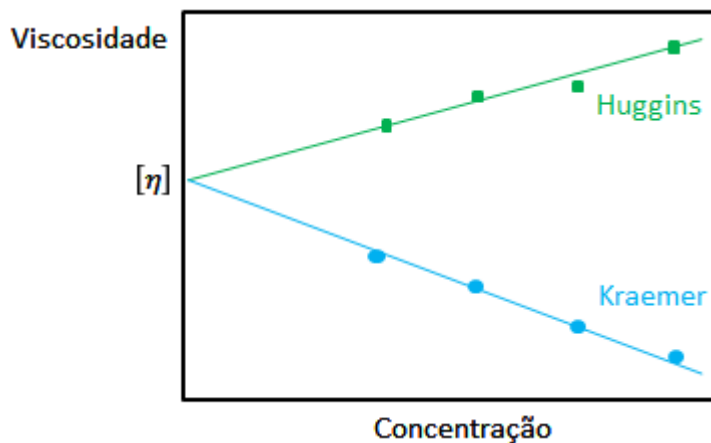


Figura 4.4 – Representação gráfica da equação de Huggins e da equação de Kraemer.

A constante de Huggins, k' , situa-se normalmente entre 0,3 e 0,4, aumentando à medida que o poder do solvente decresce e geralmente não é sensível à massa molecular.

Quanto maior o declive das rectas, maior é a interacção polímero-solvente (Luvas, Soares & Monteiro, 2001).

Quando são conhecidas as constantes k' e k'' , pode-se recorrer a outra forma de determinar a viscosidade intrínseca – designada por método de um ponto -, no qual são medidas viscosidades a uma única concentração. Este só é válido quando a dependência entre a viscosidade reduzida e inerente com a concentração for linear.

4.1.2 Influência do solvente na viscosidade da solução

A viscosidade intrínseca de um polímero está directamente relacionada com propriedades da cadeia polimérica, nomeadamente com o seu tamanho ou volume hidrodinâmico. O volume hidrodinâmico depende de uma série de factores, como as interacções polímero-solvente, polímero-polímero, ramificações de cadeia, efeitos conformacionais resultantes da polaridade ou do impedimento estereoquímico de grupos substituintes (Vários, 2008).

Quanto maior for o volume hidrodinâmico, maior será a viscosidade intrínseca, uma vez que esta depende da massa molecular e da interacção entre os segmentos do polímero e as moléculas do solvente.

Quando as interacções polímero-solvente são mínimas ou nulas, ou seja, as interacções entre as moléculas de solvente são preferidas face às interacções polímero-solvente, diz-se que estamos perante um mau solvente, onde as moléculas de solvente são expelidas do novelo polimérico, levando à contracção da cadeia que toma a morfologia de uma esfera rígida. Contrariamente, quando existe uma boa interacção polímero-solvente, a cadeia polimérica incorpora moléculas de solvente no seu interior, adquirindo uma morfologia aleatória, pois dispersa-se pelo solvente, estamos perante um bom solvente, como ilustrado na figura 4.5 (Pinto, 2010; Vários, 2008).

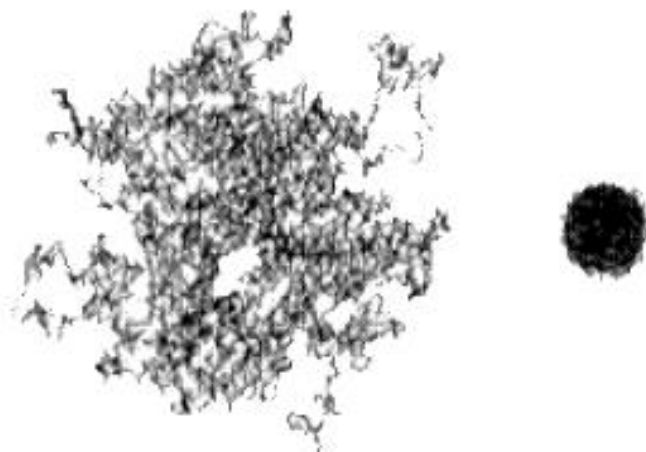


Figura 4.5 - Representação esquemática de um dado polímero num bom solvente (esquerda) e num mau solvente (direita). Adaptado de Vários, (2008).

Desta forma, quanto maior a afinidade polímero-solvente, maior será a viscosidade da solução, uma vez que o volume hidrodinâmico do polímero será maior devido à sua expansão. Por outro lado, se a interacção polímero-solvente for mínima, o volume hidrodinâmico é mínimo levando à diminuição da viscosidade da solução (Pinto, 2010).

Quando existe, a baixas concentrações, uma compensação entre interações atractivas e repulsivas, o polímero assume o seu tamanho não perturbado, e diz-se que estamos num estado teta, θ , no qual a solução apresenta um comportamento ideal (Pinto, 2010; Vários, 2008).

Nestas condições, o volume da macromolécula é estimado pela distância quadrática média extremo-a-extremo, determinada sob condições θ (Lucas, Soares & Monteiro, 2001).

A temperatura crítica que limita o estado θ denomina-se por temperatura θ .

A relação da viscosidade intrínseca com a massa molecular do polímero num solvente θ , foi estabelecida por Flory e Fox (Pinto, 2010):

$$[\eta]_{\theta} = K_{\theta} M^{1/2}$$

Equação 4.12

Em que,

$$K_{\theta} = \Phi_{\theta} \left(\frac{\langle \overline{r_0^2} \rangle}{M} \right)^{3/2}$$

Equação 4.13

Onde,

Φ_{θ} – Constante universal de Flory em condições θ ($= 2,84 \times 10^{21}$ dL/g).

$\langle \overline{r_0^2} \rangle$ – Distância quadrática media extremo-a-extremo da cadeia polimérica.

Fora das condições θ , é necessário ter em conta o factor de expansão do polímero, α :

$$[\eta] = K \cdot M^{1/2} \cdot \alpha^3$$

Equação 4.14

Este factor provém da relação:

$$\alpha^3 = \frac{[\eta]}{[\eta]_{\theta}}$$

Equação 4.15

Através desta, é possível obter o raio de rotação médio quadrático do polímero num bom solvente.

4.1.3 Relação entre Viscosidade e Massa Molecular

A viscosidade intrínseca relaciona-se com a massa molecular pela equação de Mark-Houwink-Sakurada (Vários, 2008; Pinto, 2010):

$$[\eta] = K.M^a$$

Equação 4.16

As constantes K e a dependem do polímero, solvente e temperatura e são determinadas através de medidas viscosimétricas de diversas fracções monodispersas de um dado polímero (*cf.* Figura 4.6).

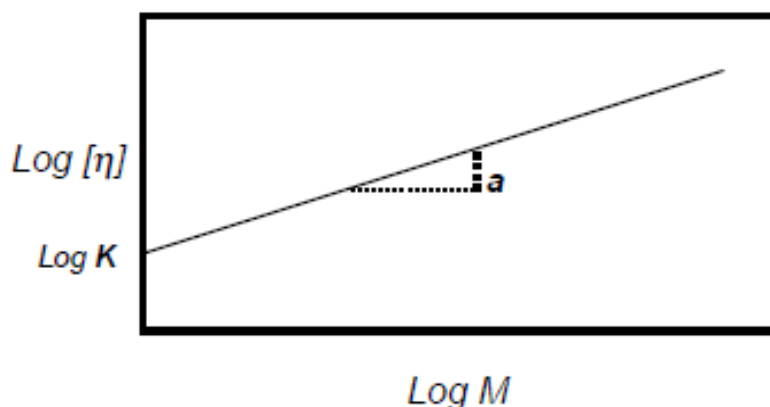


Figura 4.6 – Determinação das constantes K e a .
(Pinto, 2010).

A constante a dá-nos uma ideia a respeito da conformação da macromolécula em solução e normalmente encontra-se entre 0,5 e 0,8. Quando igual a 0,5, equivale à morfologia de esfera rígida, ou seja, um sistema polímero-solvente-temperatura no estado θ . Neste caso, a viscosidade intrínseca quase não varia com a massa molecular do polímero. Assim, à medida que a interacção polímero-solvente aumenta, a também aumenta. Para a igual ou superior a 1 equivale a morfologia de bastão rígido (típica de polieletrólitos) (Pinto, 2010).

Com o aumento da massa molecular aumenta a viscosidade intrínseca e o declive da razão Nsp/c em função da concentração, para o mesmo sistema polímero-solvente-temperatura.

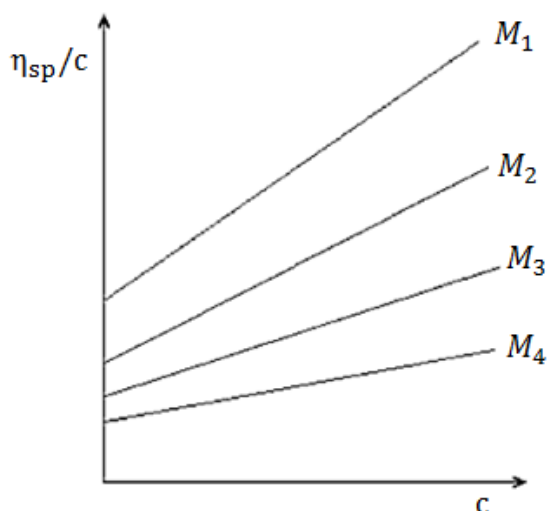


Figura 4.7 – Influência da massa molecular na viscosidade de soluções diluídas, no perfil da equação de Huggins.
Adaptado de Lucas, Soares & Monteiro, (2001).

4.1.4 Tipos de Viscosímetros

Como visto anteriormente, a massa molecular pode ser calculada pela equação de Mark-Houwink-Sakurada e para tal é necessário conhecer a viscosidade intrínseca e as constantes K e a .

Existem quatro tipos básicos de viscosímetros: viscosímetros capilares, viscosímetros de orifício, viscosímetros rotacionais e viscosímetros de esfera (Pilling, 2011).

4.1.4.1 Viscosímetros capilares

Existem três tipos de viscosímetros capilares, os viscosímetros de Ostwald, viscosímetros de Cannon-Fenske e viscosímetros de Ubbelohde. (cf. Figura 4.8). Em todos eles é medido o tempo de escoamento do solvente puro e da solução entre os dois meniscos (superior e inferior) do viscosímetro.

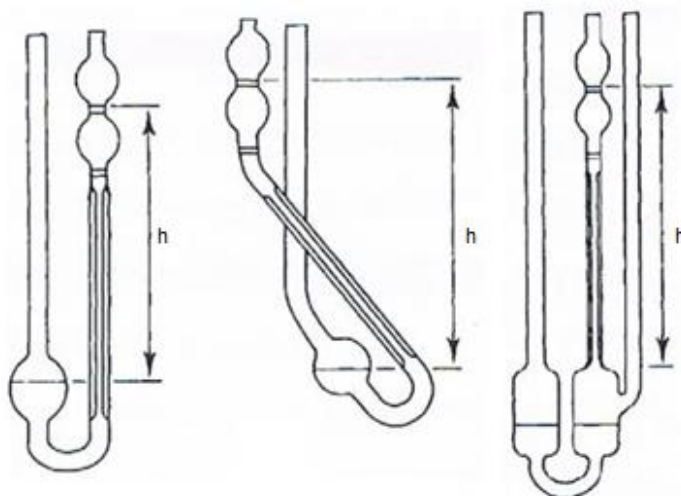


Figura 4.8 – Viscosímetro de Ostwald (esquerda), viscosímetro de Cannon-Fenske (centro), viscosímetro de Ubbelohde (direita).
Adaptado de Pinto, (2010).

O viscosímetro de Ostwald é o mais simples dos três, sendo necessário usar exactamente o mesmo volume de solução para todas as medidas, de forma a garantir a reprodutibilidade da medição.

O viscosímetro de Cannon-Fenske permite que o centro das duas superfícies esteja sempre na mesma linha vertical devido à inclinação do capilar, levando à diminuição de erros decorridos pela diferença das alturas devido a um leve desnivelamento do viscosímetro entre uma medida e outra. No entanto, analogamente ao viscosímetro de Ostwald, também necessita de ter quantidades volúmicas exactamente iguais para que as medições sejam válidas (Pinto, 2010).

De forma a contornar a limitação de ambos os viscosímetros anteriores, foram desenvolvidos os viscosímetros de Ubbelohde que, pelo facto de terem um terceiro “braço” levam a uma equalização da pressão e, como tal, o volume das soluções não necessita de ser rigoroso. Além desta vantagem, podem ser realizadas diluições sucessivas no interior do viscosímetro sem necessidade de descarga. Desta forma, é o método mais preciso e o menos exigente quanto à utilização (Pinto, 2010).

A utilização de viscosímetros capilares caracteriza-se pela sua fácil utilização, precisão nas medições, elevada repetibilidade e baixa manutenção do material. Todavia, estes só podem ser usados para fluidos newtonianos de baixa viscosidade. Além disso, necessitam de calibração utilizando um fluido de viscosidade cinemática conhecida e requerem um banho termo-estabilizado no qual estejam submersos.

4.1.4.2 Viscosímetros de orifício

A medição da viscosidade através de um viscosímetro de orifício é medida pelo tempo que um volume fixo de líquido demora para escoar através de um orifício na base de um recipiente (cf. Figura 4.9).

Apesar do método ser de fácil utilização e envolver um custo reduzido, tem alguma imprecisão nas medições e não permite a medição on-line (Vários, 2009).

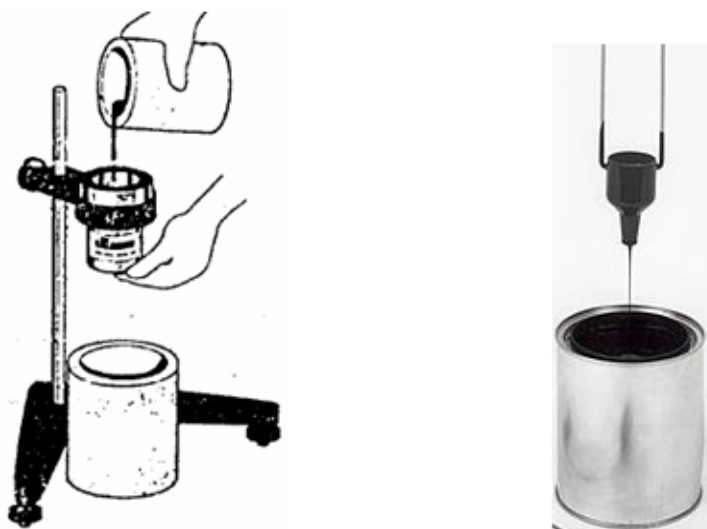


Figura 4.9 – Representação esquemática de um viscosímetro de orifício.
Adaptado de Pilling, (2011).

4.1.4.3 Viscosímetros de esfera

Nos viscosímetros de esfera, ou de Stokes, a viscosidade é medida pela velocidade de queda de uma esfera através de um líquido colocado num tubo vertical de vidro, sendo medido o tempo que a esfera demora a percorrer o espaço entre duas marcas feitas no viscosímetro (cf. Figura 4.10).

Este é um método de fácil utilização e baixo custo. No entanto não se presta a medições on-line. O fluído precisa de ser transparente, o tubo tem de ser comprido o suficiente para que a esfera atinja a velocidade terminal e largo o suficiente para que a queda da esfera não seja influenciada por efeito de parede. É necessário usar um volume razoável de fluido e a faixa de viscosidade que pode ser lida é estreita por causa da limitação do número de Reynolds (Vários, 2009).



Figura 4.10 – Viscosímetro de esfera ou de Stokes e queda da esfera ao longo do tubo.
Adaptado de Pilling, (2011).

4.1.4.4 Viscosímetros rotacionais

Os viscosímetros rotacionais medem a velocidade angular de uma parte móvel separada de uma parte fixa pelo líquido. Este método é mais versátil que os citados acima, tem a capacidade de gravar automaticamente reogramas para fluídos não newtonianos que exibem um comportamento dependente do tempo sobre uma vasta gama de tensões e gradientes de velocidade de corte. Faz medições contínuas sob variação das condições da amostra ou a um dado conjunto de condições de contorno para um período de tempo prolongado. Deste modo, e devido a todas estas características, este é um método que acarreta um elevado custo (Vários, 2009).



Figura 4.11 – Viscosímetro rotacional.
Adaptado de Pilling, (2011).

A escolha do tipo de viscosímetro a ser utilizado depende do propósito da medida e do tipo de líquido a ser caracterizado. O viscosímetro capilar não é adequado para líquidos não newtonianos, uma vez que não permite variar a tensão de corte, mas é adequado para líquidos newtonianos de baixa viscosidade. O viscosímetro rotacional é o mais indicado para estudar líquidos não-newtonianos. O viscosímetro de orifício é indicado nas situações onde a rapidez, a simplicidade e robustez do instrumento e a facilidade de operação são mais importantes que a precisão e a exactidão na medida, por exemplo, nas fábricas de tinta, adesivos e óleos lubrificantes (Vários, 2009).

5. Granulometria

O tamanho de partículas é um dos parâmetros mais importantes por ser um indicador da qualidade e desempenho do produto final, visto que o tamanho e a forma das partículas influenciam o fluxo e propriedades de compactação.

Quanto maior e mais esférica for a forma das partículas mais fácil será a sua fluidez. As partículas mais pequenas são mais facilmente dissolvidas levando a maiores viscosidades que partículas grandes (Pabst & Gregorova, 2007; Vários, 2010).

O acompanhamento da distribuição do tamanho de partículas (DTP) permite um controlo e avaliação do decorrer da reacção de polimerização, podendo facilitar a identificação de possíveis parâmetros de optimização de operação, nomeadamente a adequação das condições de agitação e mistura no reactor. Em processos de polimerização em suspensão este conhecimento é muito importante pois influenciará o processamento nas etapas de extrusão e transformação, que, por sua vez, acarretará graves prejuízos na qualidade e funcionalidade do produto final.

Assim, acompanhando a evolução do tamanho de partículas ao longo do decorrer da reacção, as condições de mistura e de agitação do reactor serão alteradas de forma a otimizar-se a polimerização.

Dependendo do tipo de polimerização que ocorre, assim serão necessárias diferentes condições de polimerização. Ao tratar-se de uma polimerização em massa, este parâmetro seria muito difícil de controlar e obter-se-ia uma distribuição de tamanho de partículas mais dispersa, uma vez que neste caso, por existir uma fase sólida com uma fracção de polímero e uma fracção de monómero, promover a agitação da mistura, para maior homogeneidade, tornar-se-ia mais difícil. Neste caso, seria apenas controlada a temperatura. Contudo, este tipo de polimerização requer elevadas temperaturas, levando a um custo energético muito elevado. Esta técnica pode apresentar vantagens no que respeita à inexistência de etapas de separação. No entanto, não permite controlar e otimizar condições de operação que serão importantes para optimização do processo de polimerização (Asua, 2007; Masson 1995).

Pelo contrário, uma polimerização em suspensão, apesar de necessitar de etapas de separação a jusante, permite-nos controlar as condições de agitação da mistura reaccional de forma a otimizar a reacção de polimerização, permitindo obter uma distribuição de tamanho de partículas mais restrita, que, por sua vez, implica que toda a mistura de polimerização apresente homogeneidade no tamanho de partículas. Neste tipo de polimerização é possível obter uma relação água-monómero que se relaciona com a densidade aparente do polímero.

Assim, com a possibilidade de controlo e ajuste das condições de polimerização, esta acarreta menores gastos económicos.

Dependendo do tipo de polimerização, o controlo da DTP é feito por manipulação da concentração de surfactantes, quando se trata de uma polimerização em emulsão, ou pela manipulação da velocidade de agitação para polimerização em suspensão (Asua, 2007).

Resumidamente esta propriedade depende da qualidade de agitação (geometria do reactor, do tipo de agitador e velocidade de agitação) e das propriedades físicas (densidade, viscosidade, concentração dos agentes de polimerização usados entre outros) da fase continua (água e aditivos) e da fase dispersa (polímero e monómeros) (Asua, 2007).

A relação água/monómero, alimentada ao reactor, é também um factor importante na definição da geometria e na granulometria das partículas, uma vez que a sua diminuição propicia a formação de partículas mais esféricas e de maior densidade devido ao aumento da probabilidade de choques entre as mesmas (Masson, 1995).

A existência de grandes fracções de partículas finas implica a utilização de ciclones na etapa de purificação e secagem por corrente de ar de forma a evitar contaminações ambientais. Partículas muito grandes levarão a problemas de fluxo durante o processamento, uma vez que não se solubilizarão por completo, levando a defeitos no produto final, como a presença de aglomerados, que além de prejudicarem a aparência, serão um ponto de ruptura.

Teoricamente considera-se que todas as partículas são esferas homogêneas, têm a mesma densidade, mesma composição química, cor e opacidade de forma que, seja qual for o método de análise, todas evidenciem o mesmo tamanho de partícula e a mesma distribuição de tamanhos.

Muitos equipamentos fazem esta admissão e reportam este resultado para um diâmetro equivalente. Apenas análises microscópicas ou análises de imagem podem descrever o tamanho de partículas com diferentes formas, e como tal diferentes diâmetros, como ilustra a Figura 5.1.

Na prática, sabe-se que a maioria das partículas não apresentam a forma de esferas, mas sim formas irregulares que dificultam a análise da DTP, levando a que estas distribuições variem consoante o método empregue.

Partículas não-esféricas podem ser caracterizadas por múltiplas medições de comprimento e largura, como ilustrado na Figura 5.1, providenciando grande precisão, mas também elevada complexidade. Por esta razão, muitas técnicas assumem a forma esférica, mesmo que irreal, simplista e menos precisa.

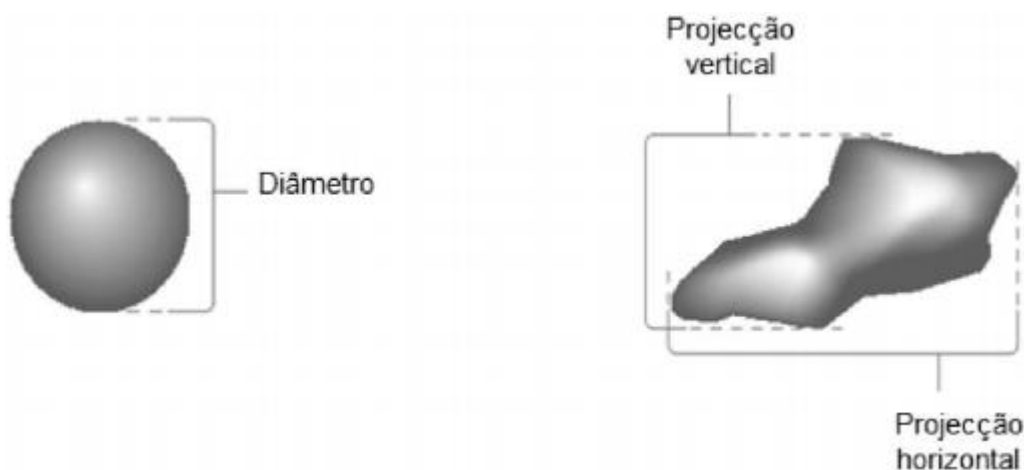


Figura 5.1 – Representação esquemática da diferença de medições em partículas esféricas e não esféricas.

Adaptado de Vários, (2010).

Quando se admitem partículas de forma uniforme, a superfície externa, S' , é calculada pela seguinte expressão:

$$S' = a.D^2$$

Equação 5.1

Onde a corresponde a uma constante de forma que se iguala a π para partículas esféricas e 6 para partículas de forma cúbica.

O volume da partícula é calculado pela expressão:

$$V = b.D^3$$

Equação 5.2

Analogamente ao cálculo da área, b é uma constante de valor 1 para cubos e $\pi/6$ para esferas.

O factor de forma da partícula é calculado por:

$$\lambda = \frac{a}{b}$$

Equação 5.3

Este toma o valor de 6 para partículas esféricas e cúbicas e maior que 6 para formas irregulares.

Admitindo a mesma geometria para todas as partículas, facilmente se calcula o número de partículas numa determinada amostra:

$$N = \frac{\text{Massa da amostra}}{\text{Massa de uma partícula}} = \frac{M}{b.D^3.\rho}$$

Equação 5.4

Quando o desvio é quase inexistente, a DTP traduz-se numa curva estreita, sendo denominada de uma distribuição monodispersa, segundo a NIST, onde pelo menos 90% das partículas apresentam a mesma dimensão. Quando esta distribuição é composta por partículas de várias dimensões, denomina-se por distribuição polidispersa (Merkus, 2009).

O tamanho e distribuição do tamanho das partículas podem ser estudados em número, massa, volume e superfície. Estas medições podem ser expressas numa forma diferencial ou cumulativa.

Como citado anteriormente, os gráficos da DTP permitem-nos saber informações úteis acerca da relação entre o desempenho do produto final e o tamanho da partícula, e também para controlo do processo de produção.

Há que ter em atenção que cada técnica de caracterização medirá uma característica diferente da partícula, como o comprimento máximo ou mínimo, volume, área superficial, entre outras características (cf. Figura 5.2) (Vários, 2010).



Figura 5.2 – Amplitude de características medidas por diferentes técnicas.
Adaptado de Rawle, (1993).

Assim só é possível comparar estes parâmetros quando realizados pelo mesmo equipamento.

Técnicas como microscopia ou “images analyzers construct” apresentam os resultados como uma distribuição numérica, enquanto os resultados obtidos através de difracção laser apresentam os resultados como distribuição de volume.

Há ainda que ter em atenção o tipo de equipamento usado, quando se pretende converter os resultados obtidos para outro tipo de resultado, devido ao erro associado a cada medida (cf. Figura 5.3) (Vários, 2010).

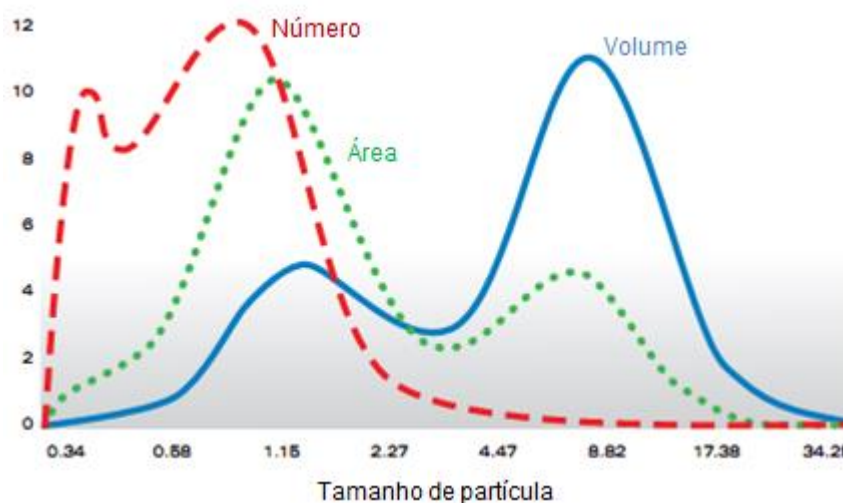


Figura 5.3 – Efeito da conversão de resultados entre diferentes tipos de distribuições de tamanho de partículas.

Adaptado de Vários, (2010).

5.1 Técnicas de Caracterização

Como citado anteriormente, a medição da DTP pode ser obtida por diversas técnicas, estando estas divididas em técnicas de agrupamento e técnicas de contagem (Pabst & Gregorova, 2007).

As técnicas de agrupamento têm tipicamente baixa resolução e sensibilidade, mas uma ampla gama de tamanhos e elevada precisão estatística. São exemplos, as técnicas de peneiração, sedimentação, difracção laser e varrimento de luz dinâmica.

Com características opostas, existem as técnicas de contagem, das quais fazem parte as técnicas de microscopia, “electrozone sensing” e contagem óptica de partículas.

Existem os métodos microscópicos, de interacção laser, baseados nas propriedades eléctricas, de sedimentação e de classificação e caracterização. Dentro de cada método existe uma grande variedade de técnicas que podem ser adoptadas (*cf.* Tabela 5.1).

Tabela 5.1 – Variedade de métodos e respectivas técnicas possíveis de implementar. (Merkus, 2009)

Métodos	Técnicas
Microscópicos	Óptico
	Microscopia de transmissão electrónica (TEM)
	Microscopia de varrimento electrónico (SEM)
	Microscopia de força atómica (AFM)
Propriedades eléctricas	Análise de imagem
	Princípio de Coulter (electrozone)
	Mobilidade electroforética
	Potencial zeta
Interacção laser	Analizador de mobilidade diferencial (DMA)
	Difracção laser
	Espectroscopia de correlação de fotões
	Varrimento de luz de partícula única
	Varrimento de luz de múltiplo ângulo
	Obscuração de luz de partícula única
	Velocímetro laser de Doppler
	Tempo de queda
Sedimentação	Anemometria de fibra óptica de Doppler
	Foto-sedimentação
	Sedimentação centrífuga
Classificação e caracterização	Sedimentação de raios-X
	Caracterização de célula activada por fluorescência (FACS)
	Fraccionamento de fluxo de campo
	Peneiramento
	Classificação com ar

Apresenta-se abaixo uma breve descrição das técnicas mais comuns, evidenciando-se as características de cada uma.

5.1.1 Sedimentação

Além da peneiração, este é o método mais tradicional usado para análise de tamanho de partículas. A sua simplicidade e conceptualidade de realização, associada ao facto de dispensar qualquer equipamento dispendioso, torna-o muitas vezes o método adoptado. Em contrapartida, requer algum conhecimento prévio do tipo da amostra a analisar, nomeadamente a densidade e não pode ser adoptado em emulsões. Além disso, as medidas são demoradas, necessita de controlo de temperatura, é inapto a analisar amostras com densidades diferentes e restringe-se apenas à análise de diâmetro de partícula na gama dos 2-50 μm (Pabst & Gregorova, 2007; Rawle, 1993; Merkus, 2009).

5.1.2 Microscopia

Esta técnica tem a vantagem muito particular de permitir ver directamente a forma das partículas em questão, podendo ainda verificar o estado de dispersão ou aglomeração das mesmas.

Este método é algo dispendioso e examina relativamente pouca quantidade de partículas, portanto não é adequado para controlo de qualidade.

Além disso, se a distribuição de massa de partículas for medida, o erro associado é maior, uma vez que admitindo ou ignorando partículas com 10 μm tem o mesmo efeito que ignorar 1000 partículas com 1 μm . Este método necessita também de preparação prévia da amostra, que é normalmente um processo lento (Rawle, 1993, Merkus, 2009).

5.1.3 Difracção laser

Este método tem vindo a tornar-se um dos métodos mais utilizados, a nível industrial, para controlo de qualidade, uma vez que abrange uma grande extensão de dimensão de partículas (entre 0,1 a 3000 μm) (Pabst & Gregorova, 2007; Rawle, 1993).

O funcionamento deste equipamento baseia-se nas equações de Maxwell. Para partículas de pequenas dimensões aplica-se a teoria de Mie. A aproximação de Fraunhofer aproxima-se mais da geometria que as outras teorias e é usualmente utilizada para avaliação do tamanho de partículas, por difracção laser.

O equipamento típico que recorre à difracção laser, consiste na incidência de uma fonte de radiação laser, na amostra a analisar e um foto-detector que transforma o sinal óptico em sinal eléctrico que é processado de seguida pelo computador para transformar os resultados nos dados pretendidos (Pabst & Gregorova, 2007).

A ideia fulcral na difracção laser é que a partícula dispersará a luz conforme o seu tamanho. Partículas grandes difractam ângulos mais pequenos enquanto partículas pequenas difractam ângulos maiores (*cf.* Figura 5.4). Um conjunto de várias partículas gerará um padrão de difracção de luz definido por intensidade a ângulos que podem ser traduzidos em distribuição de tamanho de partículas (Vários, 2010).

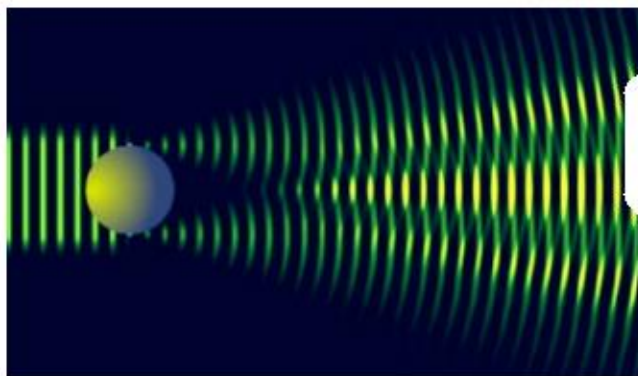


Figura 5.4 – Perfil de refracção de uma partícula, quando incidida por um feixe de luz.
(Vários, 2010).

Esta técnica não mede partículas individuais, mas sim, através de transformações matemáticas complexas (transformada de Fourier inversa), calcula uma estatística de distribuição de tamanho dessa população de partículas (Vários, 2010).

A técnica consiste na movimentação das partículas por acção da gravidade, ar comprimido ou por dispersão num líquido. A fonte de luz ilumina as partículas por um lado, enquanto a câmara capta a imagem, situando-se no lado oposto. A difracção de luz provocada pelas partículas é captada pela câmara e determina a distribuição do tamanho de partículas da amostra num curto espaço de tempo (Merkus, 2009) (*cf.* Figura 5.5).

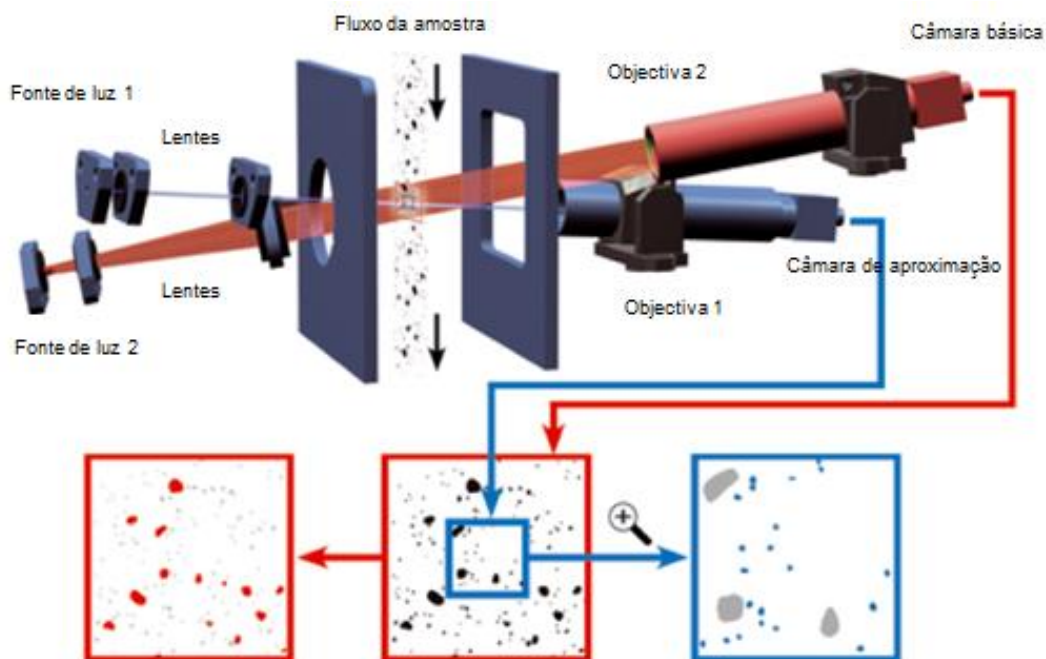


Figura 5.5 – Representação esquemática do funcionamento da técnica de difracção laser.
Adaptado de Westermann, (2010).

É necessária a dispersão das partículas da amostra numa gama de fracção de volume de amostra de aproximadamente entre 2-3%. Verifica-se também uma baixa resolução para partículas na ordem das centenas de micron e milímetros. Ainda assim, a difracção laser consegue detectar partículas maiores que 10 nanómetros, sendo muito poucos os canais destinados a detectar partículas com tamanhos de aproximadamente 1 mm (Westermann, 2010).

A difracção de luz laser assume que todas as partículas são esféricas e como tal a distribuição do tamanho de partículas aparenta ser maior do que realmente é (cf. Figura 5.6).

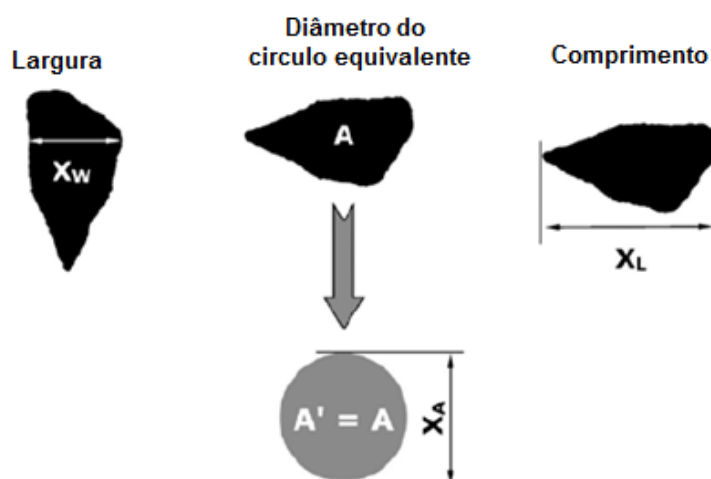


Figura 5.6 – Esquema representativo do erro associado à admissão de forma esférica de todas as partículas.
Adaptado de Westermann, (2010).

A partícula é detectada como colectiva, isto é, o sinal de difracção de luz é uma média do tamanho de várias partículas. No entanto, o método de análise avalia individualmente as partículas e dependendo do método de operação, cada partícula da amostra é avaliada.

Para evitar erros de medição de tamanho, é conveniente preparar uma suspensão de amostra e só depois introduzir no equipamento, de forma a evitar a aglomeração das partículas, uma vez que este comportamento levará à determinação de um tamanho de partícula superior ao real.

Quando predefinido para análise de partículas, permite determinar o comprimento, largura e diâmetro equivalente da partícula (cf. Figura 5.6), sendo por isto possível obter uma variedade de distribuições de tamanhos.

Este método caracteriza-se pela rapidez das medições, facilidade de operação, reprodutibilidade de resultados das análises e possibilidade de operação com amostras secas ou em suspensão. Estas vantagens fazem com que métodos mais simplistas, como a sedimentação ou peneiração, tenham sido gradualmente substituídos em muitos ramos da indústria. No entanto, este método é ineficaz em meios opacos e, apesar de calibrado, não é possível obter-se uma medição de tamanho de partícula absoluto. Além disso, é indispensável alguma experiência e um conhecimento prévio das características da amostra, sendo, portanto, um método algo complexo (Westermann, 2010).

Pelas diversas razões supracitadas, a FISIFE recorre a esta técnica para análise e controlo da DTP na etapa de polimerização.

6. Densidade aparente

A densidade é uma propriedade muito importante de caracterização e controlo de processo, sendo uma propriedade muito útil na identificação e caracterização de diferentes compostos.

Podem definir-se três tipos de densidade de um material. São elas a densidade relativa, a densidade absoluta e a densidade aparente (Merkus, 2009).

A primeira é uma grandeza adimensional uma vez que corresponde à relação entre a densidade da substância em causa e a massa volúmica da substância de referência (normalmente a água). Assim, quando se diz que um corpo tem uma densidade de 5 significa que tem uma massa volúmica 5 vezes superior à da água.

A densidade absoluta exprime a razão de massa e volume e depende da massa molecular do composto. Esta é uma propriedade específica, *i.e.*, cada substância pura tem uma densidade própria, que a identifica e a diferencia das outras substâncias (Merkus, 2009).

Por sua vez, a densidade aparente corresponde ao volume ocupado por um sólido quando este é transportado por meio de um gás, através de transporte pneumático. Esta é muito importante à escala industrial, uma vez que afecta os custos de produção e rentabilidade do processo, bem como o armazenamento de matérias-primas e produto do processo (Merkus, 2009).

À escala industrial, esta propriedade tem uma grande importância na medida em que nos permite definir o tamanho dos silos de armazenagem. Por isto, será importante o seu estudo para os novos polímeros sintetizados na FISIFE, pois poderá conduzir a mudanças de equipamentos.

6.1 Técnicas de Caracterização

A densidade do material pode ser medida por recurso a diversas técnicas, como picnometria, densimetria ou ainda por aerometria por pulso ultrasónico (Rekuvienė & Kazys, 2011).

O ultrapícnómetro é normalmente utilizado para medição de densidade de sólidos e baseia-se na lei dos gases perfeitos, enquanto os densímetros e os aerómetros são utilizados para medição de densidade ou gravidade específica de um sólido ou líquido (Rekuvienė & Kazys, 2011).

Todos estes métodos podem ser demorados e, para o caso em que as necessidades de resultados são urgentes, recorre-se a um pulso ultrasónico, sendo que esta técnica apresenta uma elevada rapidez de resposta (Rekuvienė & Kazys, 2011).

Para medição da densidade aparente pode ser usado um método que consiga aproximar o máximo possível as condições de transporte a que as partículas são submetidas, num transporte pneumático, para serem posteriormente armazenadas num silo de armazenagem.

7. Quantificação de comonomeros vinílicos

O elevadíssimo acréscimo de interesse nas fibras de carbono, devido às suas características inigualáveis, leva a que sejam procurados cada vez melhores precursores.

Sucintamente, para produção de fibras de carbono parte-se de uma fibra acrílica, denominada fibra precursora. Esta pode ter diferentes características e afecta as propriedades da fibra de carbono que dela provém.

Para produção de fibra de carbono, admite-se como primeira etapa, aquela em que se produz a fibra precursora. Segue-se uma segunda etapa de estabilização oxidativa, onde ocorre a transformação da fibra precursora numa fibra termicamente estável e infusível. Por fim, ocorre a etapa de carbonização onde a fibra com elevada estabilidade térmica sofre um tratamento térmico para produzir a fibra de carbono final.

A fibra precursora usualmente usada é a fibra acrílica. No entanto, a utilização de PAN como homopolímero, para produção de fibra de carbono, não conduz a fibra de carbono de interesse comercial, uma vez que a reacção de oxidação é muito difícil de controlar devido aos súbitos aumentos de temperatura e à elevada temperatura de iniciação. Consequentemente, as propriedades das fibras de carbono serão muito pobres. Assim, tiveram de se desenvolver alternativas.

A utilização de comonomeros tem vindo a mostrar-se muito interessante na etapa de estabilização, uma vez que a sua presença leva a um aumento da mobilidade das cadeias de polímero, conduzindo a uma melhor orientação e a melhores propriedades mecânicas, tanto do precursor como da fibra de carbono a que dá origem. Estes podem também reduzir a temperatura de iniciação da etapa de ciclização (Morgan, 2005).

Preferencialmente utilizam-se como comonomeros para o acrilonitrilo, ésteres de vinilo, como o acrilato de metilo, que servirá como plastificante, uma vez que quebra a estrutura polimérica, levando a um aumento de solubilidade do polímero no solvente de *spinning*.

A utilização de ácidos carboxílicos como comonomeros é deveras vantajosa, pois estes facilitam a etapa de oxidação, a exotermicidade e o rendimento carbónico do precursor. Por ordem decrescente de melhor comonomero temos o ácido itacónico (AI), ácido metacrílico, o ácido acrílico, e por fim a acrilamida que levam a uma redução da temperatura de iniciação bem como da exotermicidade da reacção.

Numa análise por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) pode constatar-se a grande diferença na temperatura de iniciação de reacção de oxidação, quando se compara um homopolímero PAN com um copolímero, que utiliza AI como comonomero (cf. Figura 7.1) (Morgan, 2005).

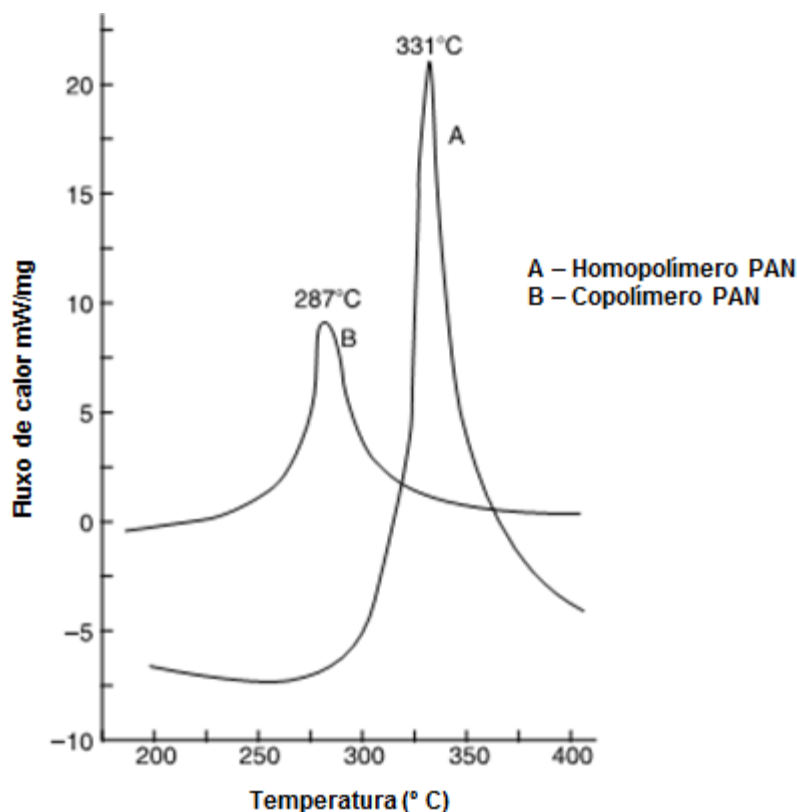


Figura 7.1 – Influência da utilização de comonomero na temperatura de iniciação da reacção de oxidação.
Adaptado de Morgan, (2005).

A existência de dois grupos ácidos carboxílicos, na sua estrutura, leva a que o Al se revele o melhor comonomero a adoptar quando a finalidade se destina à produção de fibras de carbono.

A presença destes grupos ácidos carboxílicos aumenta a possibilidade de interacção com os grupos nitrilo desde que um dos grupos ácidos carboxílicos se afaste de um grupo nitrilo adjacente por repulsão dipolo-dipolo, facilitando que o outro grupo ácido carboxílico se aproxime do grupo nitrilo levando a cabo a etapa de ciclização (cf. figura 7.2) (Morgan, 2005).

A proporção de Al utilizada deve ser bem definida, uma vez que em excesso, apesar de assegurar uma catálise mais efectiva da reacção de oxidação, promove uma oxidação heterogénea ao longo da secção recta do filamento e reduz o rendimento global do processo. No entanto, quando usado em défice, a temperatura de iniciação torna-se muito elevada e a reacção de oxidação será muito rápida e incontrolável, com fusão e quebra consequente de filamentos e más propriedades da fibra de carbono resultante (Morgan, 2005).

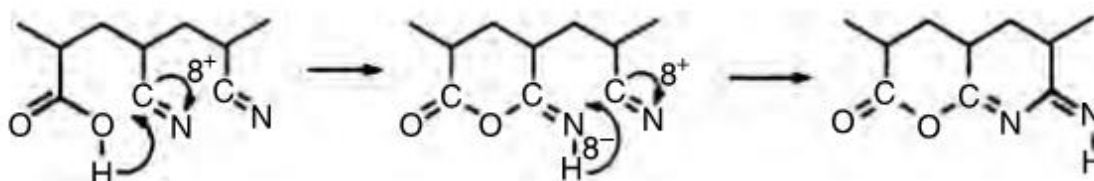


Figura 7.2 – Esquema reaccional da interacção dos grupos nitrilo com os grupos carboxílicos do Al
(Morgan, 2005).

Mueller estudou a influência dos níveis de AI e concluiu que o aumento de AI levará a fibras de carbono com melhores propriedades mecânicas e à redução do tempo óptimo de oxidação, bem como a redução da exotermicidade da reacção. No entanto, este aumento tem um efeito substancial na copolimerização, pois quando o copolímero é convertido a fibra de carbono, reduz o rendimento em carbono devido a perdas de AI na etapa de carbonização (Morgan, 2005).

Além destas vantagens, o AI ainda desempenha função de plastificante, sendo dispensada a utilização de comonomeros com esta finalidade, como o acrilato de metilo (Morgan, 2005).

Como se pode concluir, o AI tem vindo a ganhar muita importância, principalmente devido ao desenvolvimento em ascensão da fibra de carbono. Como será o comonomero modelo a utilizar no método geral a desenvolver para a quantificação de monómeros vinílicos, justifica-se nesta fase a inclusão de algum detalhe sobre o mesmo.

Também denominado de ácido metileno sucínico, o ácido itacónico (AI) desempenha um papel muito importante na indústria, pois, além de ser usado na produção de polímeros de diferentes tamanhos, os produtos da polimerização podem ser usados em aplicações finais como plásticos, borrachas, fibras e resinas sintéticas, agentes tensioactivos, lubrificantes, ingredientes alimentares, entre outras aplicações (Vacláková, Kelemen & Hrivík, 1994; Kent, 2007).

Por esta razão o AI tem vindo a ganhar maior interesse no ramo da indústria. No entanto, a sua síntese continua ainda com algum sigilo.

Inicialmente o AI era isolado de produtos pirolíticos do ácido cítrico ou por conversão do ácido aconítico presente na cana-de-açúcar. Actualmente, é directamente produzido por fermentação de açúcares. A biossíntese do AI segue a sequência metabólica ilustrada na Figura 7.3, sendo que tanto os fungos *Aspergillus itaconicus* como *Aspergillus terreus*, são produtores deste ácido. Este último é o maior produtor e por isso muito utilizado industrialmente (Kent, 2007).

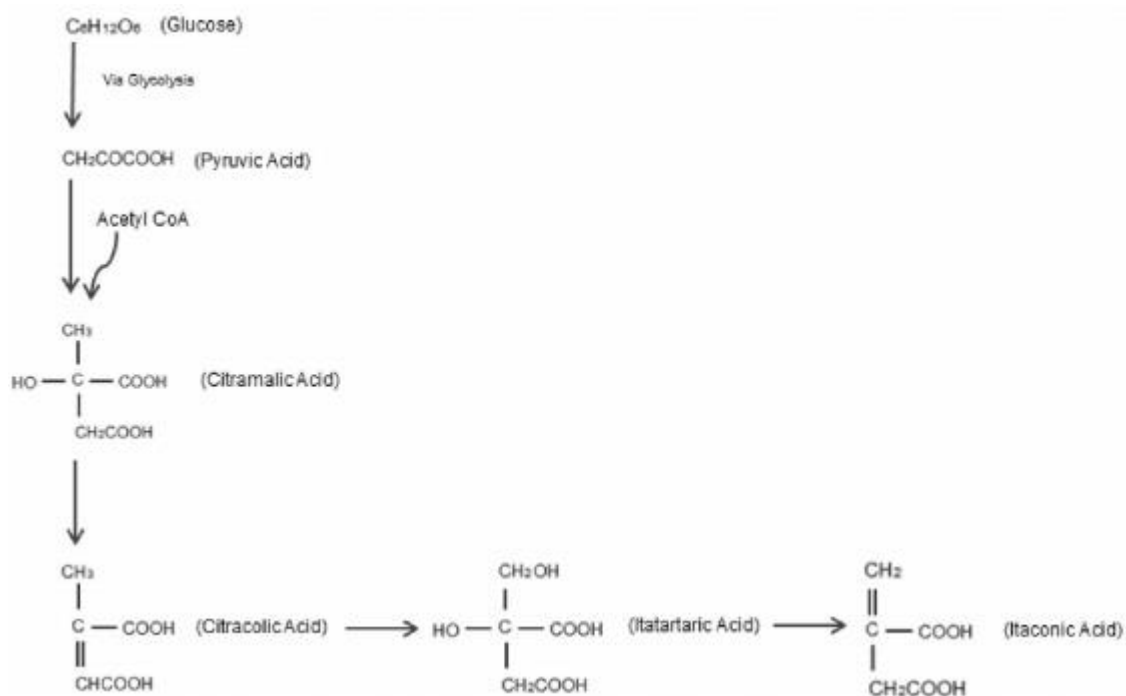


Figura 7.3 – Sequência metabólica da biossíntese do AI
Adaptado de Kent, (2007).

O processo de produção requer o controlo de parâmetros como a temperatura ($39-42^{\circ}C$), pH (2,0-4,0), agitação vigorosa e um moderado e contínuo arejamento. Este processo permite uma conversão de 50 – 70%. No entanto, a recuperação do AI requer algumas etapas de separação (acidificação para precipitação do ácido, filtração) e purificação (tratamento com carvão activado, evaporação e recristalização, ou extracção) (Kent, 2007).

7.1 Técnicas de caracterização

Não existem muitas técnicas directas e capazes de quantificar monómeros vinílicos, nomeadamente ácido itacónico. Estes podem ser quantificados por titulação potenciométrica ou indirectamente por bromação.

7.1.1 Titulação potenciométrica

Esta técnica é de aplicação geral para ácidos carboxílicos. Como é sabido, o AI contém na sua estrutura dois grupos ácidos metabólicos como ilustra a figura 7.4.

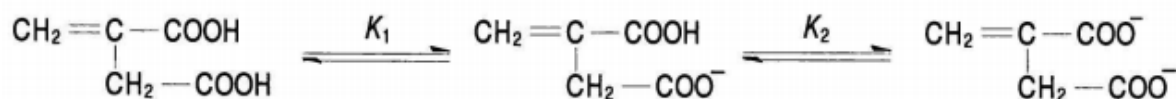


Figura 7.4 – Representação esquemática da dissociação dos grupos carboxílicos do AI.
(Vacláková, Kelemen & Hrivík, 1994).

A titulação permite-nos saber a quantidade de AI existente uma vez que se obtêm curvas de titulação com dois pontos de inflexão, correspondentes aos dois grupos ácidos carboxílicos (*cf.* Figura 7.5). Através destes pontos de inflexão é possível determinar a quantidade de AI presente no meio.

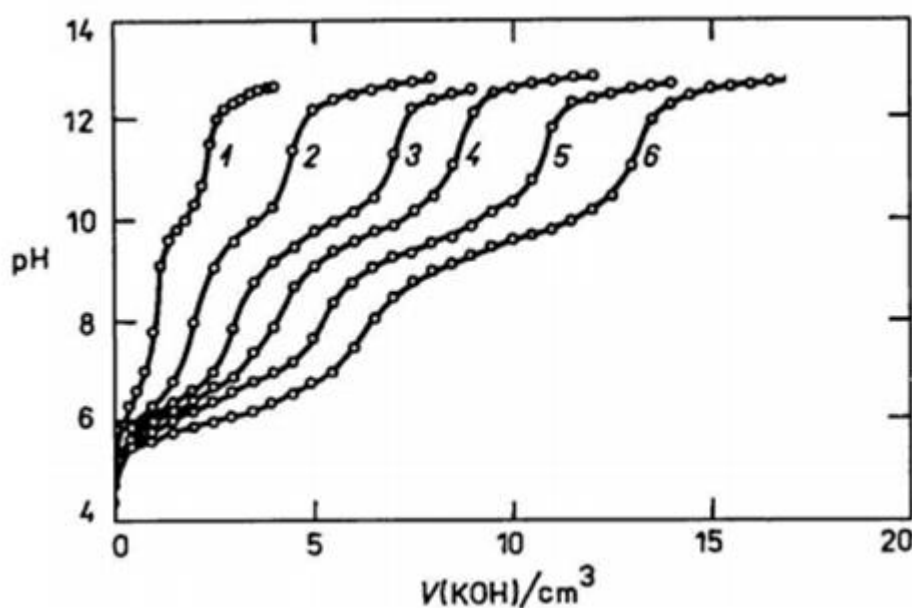


Figura 7.5 – Pontos de inflexão correspondentes de cada grupo carboxílico.
(Vacláková, Kelemen & Hrivík, 1994).

Esta titulação deve-se realizar numa mistura de 1,4-dioxano e metanol, na proporção de 5:1 e numa atmosfera de azoto. A adição de metanol no início da titulação é essencial para aumentar a polaridade do meio. Apesar da reduzida concentração de copolímero e titulante, obtêm-se curvas de titulação com pontos de inflexão bem definidos (Václavová, Kelemen & Hrivík, 1994).

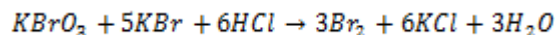
Este método requer uma pequena quantidade de amostra e de titulante e é de fácil realização.

7.1.2 Bromação

A técnica consiste na determinação de bromo resultante da reacção de adição de bromo à ligação dupla C=C de qualquer composto vinílico ou aromático.

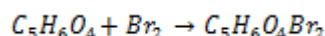
Este método foi inicialmente usado para determinação de fenol e foi descrito por Koppeschaar em 1876. Este passou a ser utilizado para caracterizar não só o fenol, como também muitas aminas aromáticas e compostos com estas características estruturais (Day & Taggart, 1928).

Koppeschaar começou por utilizar uma solução de bromo, tendo concluído mais tarde que o bromo fornecido à reacção deveria provir de uma mistura de brometo de potássio e bromato de potássio na presença de ácido clorídrico suficiente para tornar a reacção quantitativa (Day & Taggart, 1928).



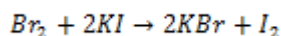
Reacção 7.1

O bromo reagirá com o composto vinílico ou aromático segundo a reacção (abaixo apresentada para o caso particular do fenol):



Reacção 7.2

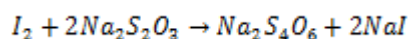
O excesso de bromo é determinado pela sua conversão em iodo pela adição de uma solução de iodeto de potássio (Vogel, 1958).



Reacção 7.3

As variáveis que influenciam esta reacção incluem a temperatura, o excesso de bromo e o tempo da reacção. É sabido que os melhores resultados foram obtidos à temperatura ambiente ou abaixo desta, pois as perdas de bromo são menores nestas condições.

Finalmente, o iodo é titulado com uma solução de tiosulfato de sódio:



Reacção 7.4

As moles de iodo calculadas serão equivalentes às moles de bromo que não reagiram com o composto vinílico ou aromático. Ao subtrair-se as moles de bromo que não reagiram às moles iniciais introduzidas, sabe-se as moles que reagiram. Por conseguinte, sabe-se directamente a quantidade do composto a determinar. No caso do AI, este reage com o bromo numa estequiometria de um para um (Tsai et al., 2001).

7.1.3 Cromatografia iónica

No caso de o comonomero vinílico ser um ácido carboxílico, o anião resultante da sua dissociação pode ser quantificado por cromatografia iónica utilizando uma coluna e um eluente apropriados.

Este método realiza-se pela forma habitual, podendo ser utilizado como tampão de eluição 2,5 mM NaH_2PO_4 e 2,5 mM Na_2HPO_4 , a um pH de 3,0 (ajustado com ácido sulfúrico). A coluna é eluída com um fluxo constante de 1 ml/min à temperatura ambiente.

Antes de analisada, a amostra é filtrada por uma membrana porosa de 0,2 μm .

Com este sistema, o Al é detectado a 200 nm (Tsai et al., 2001).

8. Porosimetria

A porosidade de um material é uma importante propriedade de caracterização, uma vez que condiciona as suas aplicações finais. Está directamente correlacionada com as suas propriedades mecânicas como a força de corte, compressibilidade e elasticidade do material. É sabido que a força de corte interlaminar diminui cerca de 7% por 1% de porosidade (Kastner et al., 2010).

Esta tem uma elevada importância na caracterização de materiais têxteis, pois além de afectar propriedades físicas e mecânicas, como supracitado, a distribuição de tamanho de poros num material fibroso, principalmente com porosidade intra-filamentos, afecta a captação de humidade, o isolamento térmico, propriedades de filtração, molhabilidade, suavidade, entre outras propriedades (Nagy & Vas, 2005)

A porosidade de um material corresponde à relação entre o volume de espaços vazios de um material e o volume total do mesmo. Estes podem ser classificados como poros abertos ou fechados, segundo a sua disponibilidade a um fluido externo, sendo portanto:

- Poros abertos: cavidade no interior do material que contacta com a superfície deste.
- Poros fechados: cavidades isoladas ocas no interior do material.

Estes tipos de poros são característicos de uma porosidade intraparticular do material, em que esta se caracteriza por espaçamentos/vazios entre partículas.

A porosidade pode ser classificada quanto à sua morfologia, podendo ser de gargalo de garrafa (b), cilíndricos (c), afunilados (d) ou irregulares (f) como ilustrado na figura 8.1. A rugosidade do material é também considerada como porosidade. Na figura 8.1 estão representados vários tipos de poros abertos (b, c, d, e, f, g) e fechados (a) (Gimenez, Ferreira & Alves).

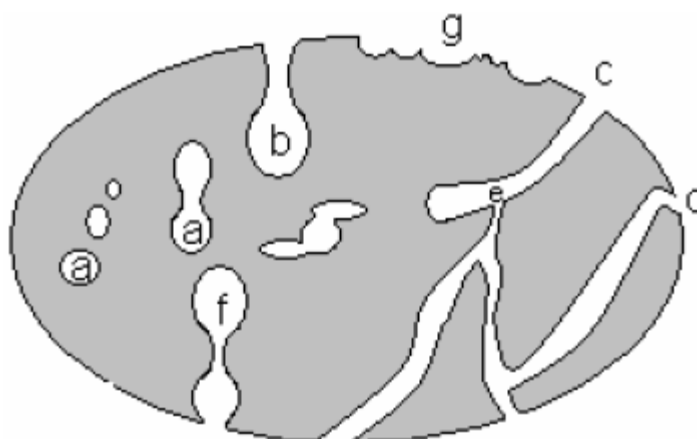


Figura 8.1 – Representação esquemática dos tipos de poros.
(Gimenez, Ferreira & Alves, 2004).

Como supracitado, os poros fechados, ao não contactarem com o fluxo de fluido ou gás, são inativos, não exercendo qualquer influência sobre as propriedades mecânicas, densidade e condutividade térmica do material. Já os poros abertos, como (b) e (f), são denominados de poros “cegos” uma vez que não têm abertura numa das extremidades. Podem também existir poros interconectados, como ilustrado em (e).

Conforme recomendado pela IUPAC, a classificação dos poros quanto ao seu tamanho pode ser baseada nas propriedades de adsorção. Assim distinguem-se três tipos de tamanhos (Gimenez, Ferreira & Alves, 2004):

- Microporos – diâmetro de poro menor a 2 nm;
- Mesoporos – diâmetro de poro de 2-50 nm;
- Macroporos – diâmetro de poro maior a 50 nm.

A porosidade total de um material é definida como a fração do volume de leito que não está ocupada por sólido, e tem a seguinte equação (Glover, 2001):

$$\phi = \frac{V - V_s}{V} = \frac{V_p}{V} = \frac{V_{poro}}{V_{total}}$$

Equação 8.1

Onde,

ϕ – Porosidade;

V – Volume aparente total;

V_s – Volume sólido;

V_p – Volume de poros.

É de notar que o cálculo da porosidade pela equação 8.1 não fornece informação acerca do tamanho e distribuição de poros, podendo o mesmo material conferir propriedades físicas diferentes. Como exemplo pode considerar-se o arenito e a argila que apresentam a mesma porosidade mas a permeabilidade do primeiro é superior à da segunda.

Foram realizados estudos que permitem afirmar que a forma dos poros de fibras, bem como o tamanho e a sua distribuição, depende fortemente da variação de parâmetros controlados pelas condições do processo na etapa de *spinning*, como a taxa de variação entre o solvente e não-solvente, a temperatura e composição do banho de coagulação e a utilização de aditivos, como nanopartículas (Sobhanipour, Cheraghi & Volinsky, 2011; Mikolajczyk, Bogun & Kowalczyk, 2005).

A porosidade da fibra precursora, além de ser influenciada na etapa de coagulação, por ajuste das condições de operação, é também reduzida subsequentemente pelo estiramento e secagem da fibra (Morgan, 2005).

Na etapa de coagulação, o polímero PAN solidifica na forma de filamentos com um teor sucessivamente reduzido em solvente ao longo da máquina de “*spinning*”. Forma-se inicialmente uma “pele” em consequência das trocas de solvente e não solvente presentes na cuba de coagulação e nas sucessivas cubas da máquina de *spinning*, forma-se uma rede porosa no interior dos filamentos por separação de uma fase rica em polímero e uma fase rica em solvente. A estrutura formada é uma rede porosa de fibras interconectada separadas por vazios de cerca de 0,3 μm ou superiores (Morgan, 2005).

A temperatura do banho de coagulação tem efeitos significativos nas propriedades físicas da fibra de PAN. A temperaturas mais baixas a taxa de difusão do solvente para o exterior dos filamentos é superior à taxa de difusão do não-solvente para o seu interior. Consequentemente, a estrutura da fibra colapsa e formam-se formas não circulares, como em feijão ou bastão. Uma coagulação lenta resulta na formação de menos “pele” e consequentemente menor número de poros com tamanhos mais reduzidos (Sobhanipour, Cheraghi & Volinsky, 2011).

Uma secção transversal circular é a mais adequada para o tratamento térmico quando se pretende produzir fibra de carbono. A fibra de PAN apresenta melhores propriedades quando é produzida num banho de coagulação a baixas temperaturas (Sobhanipour, Cheraghi & Volinsky, 2011).

Uma precipitação rápida provoca a formação de macro-poros. Num estudo efectuado, ficou provado que o tamanho de poros bem como a sua distribuição é muito diferente de um banho de coagulação a 5°C e 60°C. Verificou-se um aumento de tamanho de poros com o aumento da temperatura do banho de coagulação, mas uma diminuição da distribuição de poros (Sobhanipour, Cheraghi & Volinsky, 2011).

Para além do aumento da temperatura do banho de coagulação aumentar porosidade da fibra, provoca também uma diminuição da tenacidade da fibra. Assim, uma forma de contrariar esta desvantagem é o controlo da percentagem de solvente usada, sendo que uma quantidade de 60-70% levará a um aumento significativo da tenacidade da fibra (Mikolajczyk, Bogun & Kowalczyk, 2005).

O recurso a nanoaditivos (como nanopartículas cerâmicas), na etapa de *spinning*, é também uma opção a ter em conta quando se pretende utilizar fibra de PAN como precursora para fibras de carbono, uma vez que a adição de nanopartículas, nomeadamente de nanosílica, aumenta a porosidade da fibra e diminui simultaneamente o número de poros grandes, que são os causadores de defeitos estruturais nas fibras de carbono, aumentando a resistência das mesmas. No entanto, estes aditivos podem alterar as propriedades reológicas e diminuir a susceptibilidade a deformações (Mikolajczyk, Bogun & Kowalczyk, 2005).

A presença de nanopartículas, num banho de coagulação com elevada concentração de solvente e baixas temperaturas, permite a produção de fibras com uma elevada tenacidade e um volume total de poros reduzido mas com uma estrutura porosa estreita. Assim, a utilização destes aditivos é vantajosa quando a sua aplicação se destina à produção de fibras de carbono (Mikolajczyk, Bogun & Kowalczyk, 2005).

A adsorção de água nas fibras é também um factor importante para controlo da porosidade. Quando estas adsorvem uma grande quantidade de água tendem a agrupar-se, levando a uma distribuição de tamanho de diâmetro de poro maior que efectivamente é, e o número de poros de tamanho mais reduzido diminui, pois são preenchidos por água. Este comportamento leva a erros nas análises de distribuição de poro (Mikolajczyk, Bogun & Kowalczyk, 2005).

Os métodos usados para determinar a porosidade podem ser por medições directas, no qual são determinados os volumes de V e V_s e aplicação da equação 8.1, obtendo-se directamente a porosidade total; método de embebição, no qual a amostra a analisar é submersa num fluido até estar saturada. A amostra é pesada antes e depois do tratamento, por conhecimento da densidade do fluido sabe-se que a diferença de peso da amostra é dada por ρV_p , sendo V_p o volume de poros. A porosidade pode ser determinada pelos seguintes métodos:

- i) Injecção de mercúrio, onde é necessário aplicar uma força externa para que ocorra intrusão de mercúrio nos poros para posterior determinação dos parâmetros pretendidos;
- ii) Adsorção de azoto, baseando-se na variação de volumes inicial e final;
- iii) Métodos ópticos recorrendo a técnicas como SEM, tomografia ou Raios-X.

Seguidamente aprofundar-se-ão algumas das técnicas citadas acima.

8.1 Técnicas de Caracterização

8.1.1 Picnometria de Hélio

Este método mede o volume de gás retido numa massa conhecida de amostra, calculando a densidade do material. Para tal tem em conta a equação dos gases perfeitos. Fixando a massa de amostra que se introduz no porta-amostras, o equipamento calcula indirectamente a densidade.

O hélio é o gás mais utilizado por apresentar baixa viscosidade, ser inerte, não ter tendência para adsorver em superfícies minerais e se comportar como um gás perfeito.

Este é usado como indicativo de porosidade, penetrando os poros abertos do material. A quantidade de gás impregnado nos poros da amostra é medida através de variação da pressão que ocorre quando um volume conhecido de hélio expande na amostra.

Para uma melhor compreensão do funcionamento do equipamento apresenta-se, de seguida, as deduções matemáticas.

O sistema encontra-se sob pressão atmosférica, P_a , e como tal este segue a lei dos gases perfeitos:

$$P_a V_c = nRT_a$$

Equação 8.2

Sendo que n corresponde ao número de moles que ocupam o volume V_c , à pressão P_a (ambiente) e a temperatura T_a (ambiente)

Introduzindo uma amostra sólida no porta-amostras e exercendo alguma pressão, a equação é dada por:

$$P_2(V_c - V_p) = n_2RT_a$$

Equação 8.3

Sendo P_2 a pressão acima da pressão ambiente e n_2 o número total de moles de gás contido no porta-amostras.

Quando a válvula solenóide abre, o espaço disponível para o gás passa é incrementado do compartimento de volume V_a , sofrendo conseqüentemente uma diminuição de pressão, P_3 :

$$P_3(V_c - V_p + V_a) = n_2RT_a + n_A RT_a$$

Equação 8.4

Substituindo o último termo da equação por $P_a V_A$:

$$P_3(V_c - V_p + V_a) = n_2RT_a + P_a V_A$$

Equação 8.5

Pela equação 8.3 pode-se substituir n_2RT_a por $P_2(V_c - V_p)$:

$$P_3(V_c - V_p + V_a) = P_2(V_c - V_p) + P_a V_A$$

Equação 8.6

Resolvendo em ordem a $V_c - V_p$:

$$V_c - V_p = \frac{(P_a - P_3)V_A}{P_3 - P_2}$$

Equação 8.7

Para obter V_p , a equação 8.7 pode ser simplificada subtraindo e somando P_a ao denominador e resultando na equação 8.8.

$$V_p = V_c \frac{(P_a - P_3)V_A}{(P_3 - P_a) - (P_2 - P_a)} = V_c + \frac{V_A}{1 - \frac{(P_2 - P_a)}{(P_3 - P_a)}}$$

Equação 8.8

$$V_p = V_c + \frac{V_A}{1 - \left(\frac{P_2}{P_3}\right)}$$

Equação 8.9

A equação 8.9 é a efectivamente usada pelo picnómetro para cálculo do volume da amostra e dos poros fechados. A representação esquemática do funcionamento do picnómetro de hélio encontra-se no anexo B.1.

Uma forma de estimar a porosidade de um material é fixando a mesma massa para duas amostras (porosa e não porosa) e calcular os volumes de cada uma obtendo-se a porosidade do material.

Garantindo a mesma massa, a porosidade será dada pela expressão:

$$\% Porosidade = \frac{V - \frac{m}{\rho_{fibra}}}{V} \times 100$$

Equação 8.10

Onde,

m – Massa de fibra,

V – Volume de fibra,

ρ_{fibra} – Densidade da fibra (1,2 g/cm³)

8.1.2 Porosimetria de Mercúrio

É uma técnica muito utilizada para caracterizar a porosidade de um material uma vez que numa única medição de 30 a 45 minutos é possível determinar a densidade aparente, a densidade do sólido, a distribuição de tamanho de meso- e macroporos, o volume total de poros e a área específica do material (Westermarck, 2000).

É uma técnica que se baseia nas propriedades físicas do líquido de intrusão. O líquido que obedece às características pretendidas para este tipo de análise é o mercúrio, pois este não molha a maioria dos materiais (cf. Figura 8.2), apresentando um ângulo de contacto elevado de 112 a 142°

para diferentes materiais. Apresenta ainda uma tensão superficial de 480 mNm^{-1} e baixa reactividade química com a maioria dos materiais, à temperatura ambiente.

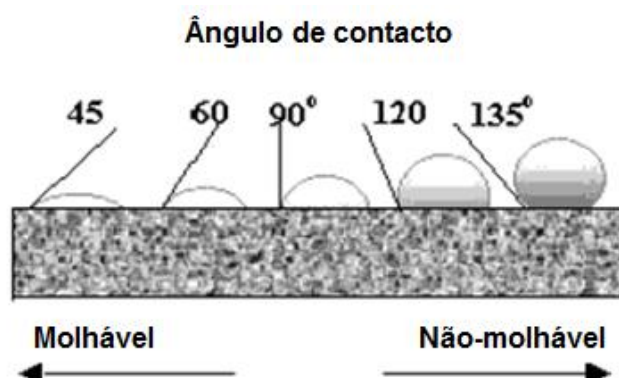


Figura 8.2 – Comportamento de vários líquidos sobre uma superfície sólida. Diferentes ângulos de contacto para líquidos molhantes e não-molhantes
Adaptado de Webb, (2001).

Tendo em conta as propriedades físicas do mercúrio, a técnica baseia-se no facto do mercúrio não penetrar os poros de um sólido poroso sem que se exerça pressão superior à tensão superficial do mercúrio, forçando assim que este os penetre (cf. Figura 8.3).

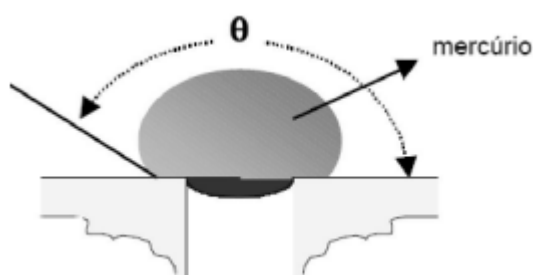


Figura 8.3 – Representação do ângulo de contacto (θ) entre o mercúrio e uma superfície porosa
(Gouvea, 2011).

A porosimetria de mercúrio baseia-se na equação de Washburn (Westermarck, 2000),

$$P \times r = -2\gamma \cos \theta$$

Equação 8.11

Onde,

P – Pressão aplicada (dine cm^{-2})

r – Raio de poro que o mercúrio penetra (cm)

γ – Tensão superficial do mercúrio (480 dyne cm^{-1} , a 20°C)

θ – Ângulo de contacto entre o mercúrio e a superfície da amostra (141° , como valor representativo),

Reescrevendo a equação de Washburn:

$$D = \frac{-4\gamma \cos \theta}{P}$$

Equação 8.12

Pode-se assim relacionar o tamanho de poro com a pressão exercida para que o mercúrio seja intrudido nos poros do material. Como se constata, quanto menor o tamanho do poro, maior será a pressão necessária para que ocorra intrusão do mercúrio no mesmo.

Antes de qualquer análise, o porta-amstras e o capilar são enchidos com mercúrio.

Não existe uma forma específica para se introduzir a amostra no porta-amstras. No entanto, foi publicado um estudo em que a fibra é cortada em pequenos filamentos, proporcionando a penetração de poros fechados, antes impenetráveis pelo mercúrio (Tsai, 1994).

A amostra, de massa conhecida, é colocada no porta-amstras e submetida a vácuo para que todo o ar e possíveis resíduos, presentes nos poros da mesma, sejam evacuados para posteriormente o mercúrio ser introduzido a uma pressão 1 atm. É então exercida pressão para que este penetre os poros (as pressões necessárias para forçar o mercúrio a penetrar macroporos com diâmetro menor que 12 nm é de 1 atmosfera, e mesoporos de diâmetro de partícula de 3 nm é de 414 MPa). O volume de mercúrio e pressão exercida são registados continuamente até que não exista mais variação do volume de mercúrio intrudido. Ao se reduzir a pressão, o mercúrio é extrudido dos poros (Nagy & Vas, 2005; Giesche, 2005; Westermarck, 2000; Webb, 2001).

Obtém-se assim as curvas de intrusão e extrusão do mercúrio:

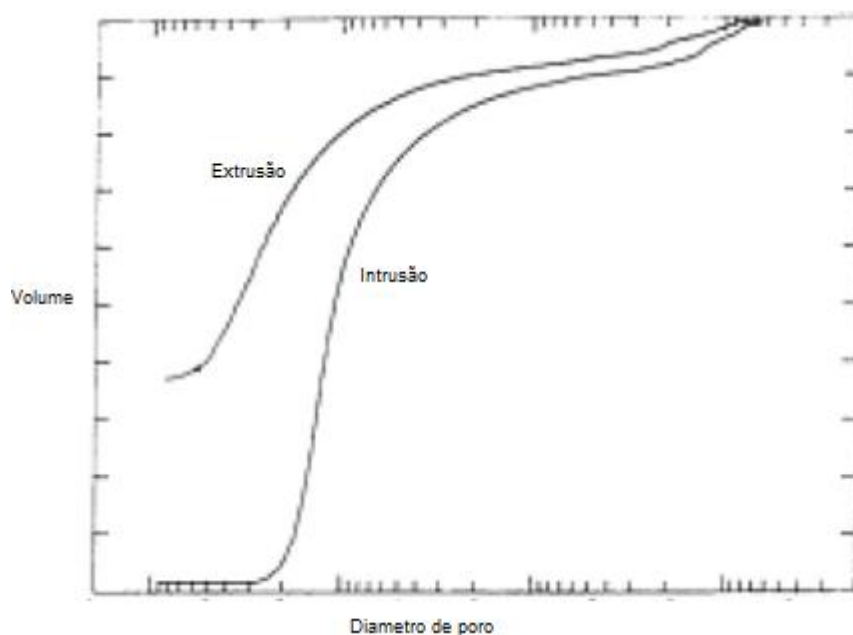


Figura 8.4 – Curvas de extrusão e intrusão de mercúrio.
Adaptado de Westermarck, (2000).

A curva de extrusão, normalmente, não se sobrepõe à curva de intrusão, e, como tal, estas fornecem informação diferente acerca da rede de poros.

A compressibilidade do material, β , é um factor importante a ser considerado e define-se como a variação da fracção de volume por unidade de pressão, sendo o Módulo de Young o equivalente linear. A maioria dos sólidos apresenta uma compressibilidade de 10^{-3} a 10^{-4} Pa^{-1} (significa que 1 cm^3 de amostra comprime desde 0,006 a $0,06 \text{ cm}^3$ até uma pressão final de 400 MPa). No entanto, os polímeros apresentam uma compressibilidade substancialmente mais elevada. O efeito de compressibilidade pode ser facilmente identificado por representação gráfica da curva cumulativa de volume de poros por variação da pressão. Para amostras não-compressivas, podem até obter-se valores negativos de volume de poro (Giesche, 2005).

Frequentemente a curva de intrusão de alguns materiais apresenta um aumento brusco à máxima pressão. Em alguns casos, a captação de mercúrio deve-se na realidade ao preenchimento do porta-amostras que ocorre devido ao colapso ou compressão da amostra.

Observando-se uma sobreposição das curvas de extrusão e intrusão, conclui-se que o material apresenta elasticidade podendo voltar ao seu volume inicial. Caso contrário, o material fica permanentemente deformado (Webb, 2001).

Uma vez que a pressão exercida pelo mercúrio, nas paredes dos poros abertos, é análoga à pressão exercida pelo *bulk* de mercúrio que envolve a amostra, o colapso do poro deve-se aos vazios inacessíveis pelo mercúrio e não devido ao colapso das estruturas dos poros abertos. Por esta razão, não é possível que a técnica de porosimetria de mercúrio identifique a causa da variação na curva de intrusão, podendo esta dever-se à compressão do material, ao colapso dos vazios, preenchimento de poros abertos ao até mesmo à combinação de alguns dos factores mencionados (Webb, 2001).

O efeito de histerese entre as curvas de intrusão e extrusão existe na maioria das amostras analisadas pela técnica de porosimetria de mercúrio. É explicado por algumas teorias, nomeadamente as seguintes:

Ângulo de contacto de histerese – Este pode ser modificado pela rugosidade do material ou por impurezas presentes no mercúrio no entanto, existem algumas observações que não são explicadas por esta teoria como o facto de algum mercúrio ficar retido no poro depois do processo de despressurização completo. A curva de re-intrusão e extrusão deveriam ter o mesmo aspecto quando representadas a uma pressão logarítmica ou a uma escala de tamanho de poro. Todavia este comportamento não se verifica, ocorrendo apenas uma sobreposição reduzida entre as curvas. Segundo esta teoria não se deveria observar variação de volume entre as curvas de intrusão e extrusão (histerese).

Teoria ink-bottle – É claramente compreendido que os poros não apresentam uma forma uniforme, sendo que a entrada do poro é mais pequena que a cavidade interior e, como tal, a pressão à qual o mercúrio entra para o poro é determinada pelo tamanho da entrada do poro e não pelo tamanho real da sua cavidade.

Durante a extrusão, a rede de mercúrio quebrará em todas as entradas de poro, levando a que uma grande quantidade de mercúrio fique retida no interior do mesmo. Quanto maior a entrada e a cavidade interior de poro, maior será a quantidade de mercúrio retida. Este comportamento foi facilmente constatado numa experiência recorrendo a um sistema artificial de poros, ilustrado na Figura 8.5 (Giesche, 2005).

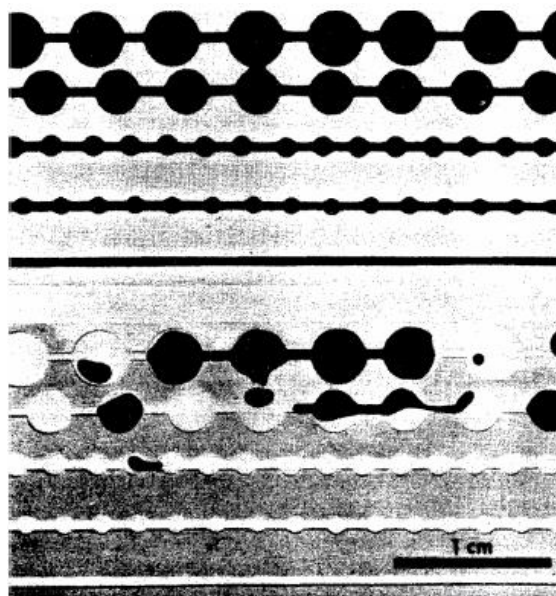


Figura 8.5 – Mercúrio retido num sistema de poros artificial de vidro. (Giesche, 2005).

Como se pode verificar, a *teoria de ink-bottle* explica o facto de o mercúrio ficar retido no interior dos poros, mas não esclarece necessariamente a variação de tamanho de poro entre as etapas de intrusão e extrusão.

Modelo de Conectividade – Este modelo recorre a uma rede de poros e pode caracterizar-se como uma extensão da *teoria ink-bottle*, tendo em consideração os efeitos de conectividade entre os poros.

Para que o poro se encha de mercúrio, é necessário que o diâmetro desse poro seja maior ou igual ao diâmetro de poro induzido pela pressão a qual se está a exercer.

Poros interiores grandes que estejam rodeados de pequenos poros não serão preenchidos, a não ser que a pressão seja suficiente para definir um caminho até ao poro.

Durante o processo de extrusão, o processo reversível ocorre, alguns poros permaneceram preenchidos com mercúrio, pois já não tem um caminho contínuo até à superfície da amostra (Giesche, 2005).

Pela curva de intrusão, pode calcular-se o volume máximo de intrusão, V_M , que determina o volume de poros abertos e o tamanho médio de poros.



Figura 8.6 – Curva de intrusão de mercúrio.
Adaptado de Gouvea, (2011).

Observando a Figura 8.6 constata-se que a região I corresponde à etapa em que se aumenta a pressão mas ainda não existiu qualquer penetração nos poros da amostra. A região II corresponde à pressão à qual existe penetração de mercúrio nos poros. Por último, aumentando continuamente a pressão, atinge-se um patamar (região III), uma vez que todos os poros possíveis de penetrar com esta técnica, foram penetrados pelo mercúrio (Gouvea, 2011).

Representando a curva de intrusão em função do volume para um incremento de pressão obtém-se:

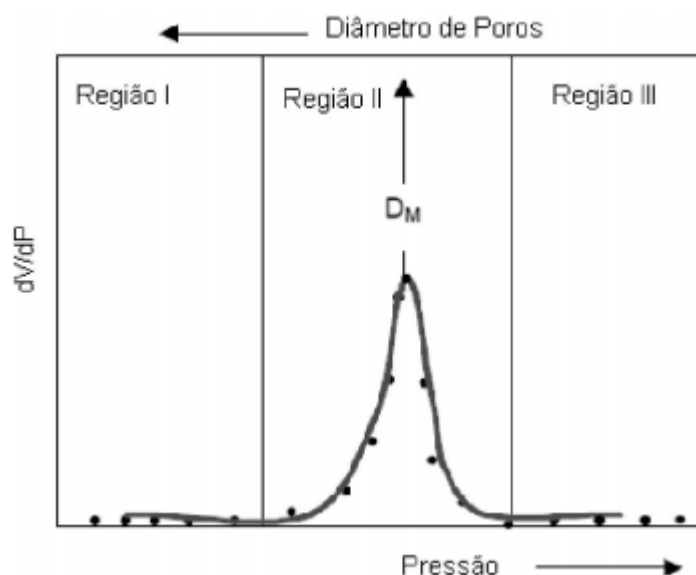


Figura 8.7 – Representação da curva de intrusão por incremento de volume.
Adaptado de Gouvea, (2011).

É possível fazer medições em contínuo ou por incremento. Em modo contínuo, é possível analisar a amostra durante um espaço diminuto de tempo, 5 a 10 minutos, para uma análise completa, permitindo o armazenamento de um elevado número de medições podendo ser comparadas pequenas diferenças entre amostras. No entanto, requer maior atenção e cuidado relativamente a uma variedade de factores de correlação, que são primeiramente o efeito térmico de compressão e a incapacidade de fluxo de mercúrio através de pequenos canais de poros (Giesche, 2005).

A técnica de incrementação oferece uma maior garantia de que cada medição está em equilíbrio desde que o intervalo de tempo seja suficiente e o efeito da temperatura possa ser evitado quando se deixa um intervalo de equilíbrio de cinco minutos. Estes parâmetros são importantes na medição a elevada pressão, ou seja, para intrusão de poros pequenos (Giesche, 2005).

Assim o volume total de poros corresponde à quantidade total de mercúrio que penetrou os poros a uma elevada pressão determinada.

A área superficial de poros total, S , é calculada pela equação:

$$S = \frac{1}{\gamma |\cos \theta|} \int_0^{V_{tot}} p dV$$

Equação 8.13

Esta área é a que se encontra abaixo da curva de intrusão sendo independente da forma geométrica dos poros.

O diâmetro médio dos poros é dado pela equação:

$$d_{médio} = 4 \frac{V_{tot}}{S}$$

Equação 8.14

A equação apresentada anteriormente assume que os poros abertos e fechados têm uma geometria cilíndrica e que o diâmetro mediano de poros corresponde ao diâmetro de poros em que 50% do volume total de mercúrio é introduzido na célula.

Este método apresenta vantagens na medida em que as medições são relativamente rápidas, mede uma ampla variedade de diâmetros de poros (3 nm – 200 µm), as medições são automáticas, estima o volume dos poros mais pequenos, o volume total de poro e a sua área total são independentes da forma dos mesmos. A forma da distribuição de poros não é notavelmente diferente da distribuição quando assumida uma secção circular de poros.

No entanto, apresenta algumas limitações, como o facto de uma medição durar entre 30 a 45 minutos, não é utilizado para medidas de controlo de qualidade, a dimensão do porta-amostras limita a quantidade da amostra, apenas consegue determinar poros abertos. A amostra tem de ser seca de forma a desimpedir os poros de outras substâncias, para que o mercúrio consiga penetrar nestes. Amostras com poros de estrutura fina são difíceis de desgaseificar, levando a uma redução do diâmetro dos poros obtido. A elevada pressão exercida para forçar a penetração do mercúrio nos poros mais pequenos pode comprimir a amostra. Este efeito, bem como o aumento de temperatura podem ser contrariados recorrendo a um óleo hidráulico como meio de transferência de pressão. Os poros grandes com entrada estreita são preenchidos com elevadas pressões e identificados como poros pequenos, que não o são na realidade. Acresce que os resultados obtidos da distribuição de tamanho de poros pelo método contínuo ou por incremento de pressão não são comparáveis (Westermarck, 2000).

8.1.3 Adsorção de Azoto

O termo adsorção corresponde à acumulação de uma substância em qualquer tipo de interface (sólido-líquido, sólido-gasoso e líquido-gasoso).

Tendo em conta que todos os processos de adsorção são exotérmicos, à medida que a temperatura aumenta, a quantidade de substância adsorvida na superfície diminui.

Assim uma isotérmica de adsorção representa a relação, a temperatura constante, entre a pressão parcial de adsorbato e a quantidade adsorvida, no equilíbrio. Esta varia entre zero ($P/P_0 = 0$) e uma quantidade infinita ($P/P_0 = 1$), considerando que a superfície esteja completamente molhada. Onde P corresponde à pressão de operação da análise e P_0 à pressão atmosférica.

A forma da isotérmica pode variar significativamente com a natureza do adsorbato e adsorvente.

Existem dois tipos principais de adsorção: física e química. A adsorção física é não-específica, rápida e reversível. O adsorbato encontra-se ligado à superfície somente por forças de Van-der-Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos). A adsorção química é específica e envolve a formação de um composto bidimensional.

Em alguns casos de adsorção observam-se histereses, ao efectuar-se o ciclo de adsorção/desorção. A parte inferior da histerese corresponde à absorção e a parte superior à desorção. Resumidamente, é como se ao diminuir a pressão parcial de adsorbato – adsorção, este continuasse adsorvido no sólido, e para pressões parciais bastantes inferiores a que ocorre a sua desorção (cf. Figura 8.8).

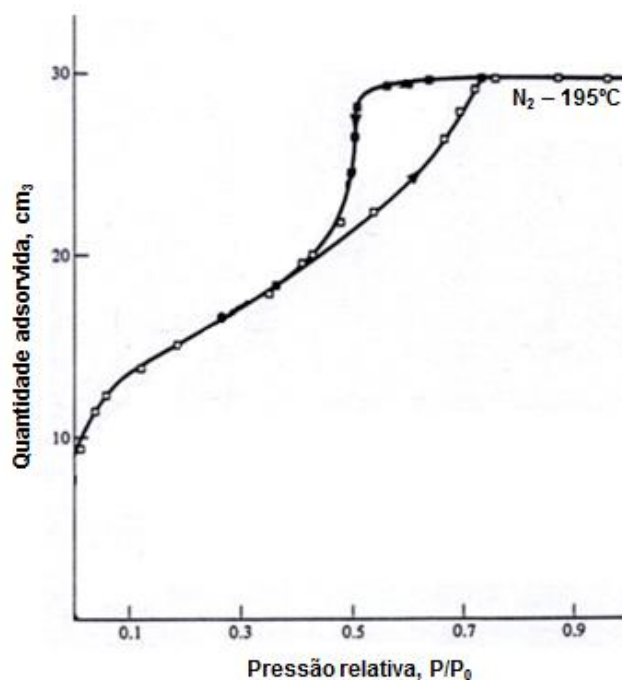


Figura 8.8 – Isotérmica de adsorção de azoto num vidro poroso.
Adaptado de Fonseca, (2011).

A utilização dos resultados de isotérmicas de adsorção física para determinar a área específica de um material exige o conhecimento dos vários tipos de isotérmicas de adsorção. A maioria das isotérmicas pode ser agrupada segundo a seguinte classificação (cf. Figura 8.9):

Tipo I – Também denominada como isotérmica de Langmuir. O valor correspondente à assíntota horizontal é por vezes atribuído à formação de uma monocamada em sólidos não-porosos. É uma adsorção típica da adsorção em sólidos microporosos, pois mostra uma elevada adsorção de moléculas de adsorbato a pressões muito baixas (P/P_0 aproximadamente 0,15). A ausência de mesoporos, revela-se num patamar para pressões relativas superiores, que corresponde ao volume microporoso.

Tipo II – Característica de estruturas constituídas por macroporos (diâmetro médio superior a 50 nm). O ponto de inflexão B (correspondente à formação de uma monocamada), ocorre no fim do “joelho”.

Tipo III – É convexa para toda a gama de pressões parciais de adsorbato, não exibindo um ponto de inflexão B. É relativamente rara e é típica de um sistema em que as forças de adsorção são relativamente fracas (o adsorbato não “molha” a superfície vapor de água em grafite)

Tipo IV – Típica de grande parte dos materiais porosos. Para baixos valores de P/P_0 a isotérmica é similar à do Tipo II, mas a adsorção aumenta significativamente para valores mais elevados de P/P_0 , onde a condensação capilar, no interior dos poros, ocorre. Observa-se, frequentemente, um

efeito de histerese associado à condensação nos poros. Observa-se igualmente a formação de um patamar para uma pressão próxima da saturação, para sólidos com diâmetros entre 2,5 e 20 nm.

A curva correspondente à condensação capilar pode ser usada para determinar a distribuição de diâmetros de poros.

Tipo V – Semelhante à Tipo III, mas ocorre condensação nos poros para valores elevados de P/P_0 . É igualmente pouco frequente.

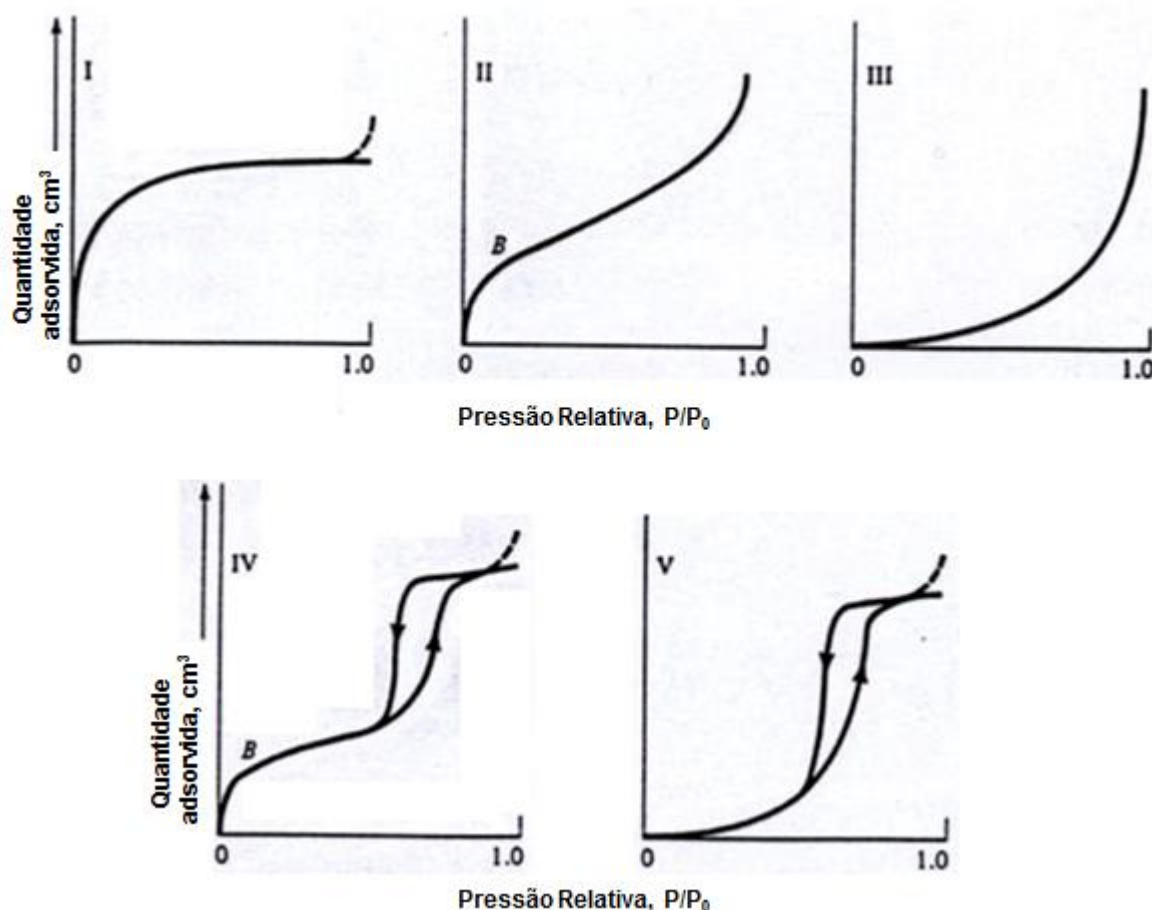


Figura 8.9 – Tipos de isotérmicas de adsorção
Adaptado de Fonseca, (2011).

Em qualquer das isotérmicas mencionadas, a quantidade de gás adsorvido aumenta gradualmente à medida que a sua pressão parcial aumenta sendo, para um dado valor P/P_0 , equivalente à formação de uma monocamada, aumentando em seguida para formação de multicamadas e, de seguida, para a eventual formação de uma fase condensada.

8.1.3.1 Equação de Langmuir

Langmuir mostrou que, a temperatura constante, a quantidade de gás adsorvido aumenta em função da sua pressão, até um valor limite, correspondente a um valor máximo V_m .

Desta forma, a equação de Langmuir pode escrever-se (Fonseca, 2011):

$$V = V_M \frac{b.(P/P_0)}{1 + b.(P/P_0)} \Leftrightarrow \frac{1}{V} = \frac{1}{V_M} + \frac{1}{b.V_M} \cdot \frac{1}{P/P_0}$$

Equação 8.15

Onde,

V_M – Volume correspondente ao recobrimento por uma monocamada de gás, de toda a superfície acessível do sólido;

P/P_0 – pressão relativa do gás;

b – coeficiente de adsorção (depende do sólido e do gás considerado).

Quando a relação de Langmuir é verificada, a representação de $1/V$ vs. $1/P$ é uma recta. Através da ordenada na origem calcula-se V_M e do declive determina-se b .

Pela aplicação da equação dos gases perfeitos e sabendo a área projectada da molécula de adsorbato, é possível calcular a área específica da amostra.

8.1.3.2 Método de B.E.T.

Corresponde basicamente à extensão da isotérmica de Langmuir para a adsorção de multicamadas.

É um método largamente utilizado para caracterização de porosidade, baseando-se nos seguintes princípios:

- A velocidade de evaporação é igual à velocidade de condensação, para a primeira camada;
- O calor de adsorção é considerado independente da taxa de recobrimento;
- Não existe interacção entre as moléculas adsorvidas;

(hipóteses comuns ao modelo de Langmuir)

- Para camadas posteriores à primeira, a velocidade de adsorção é proporcional à fracção da primeira camada ainda vazia;
- A velocidade de desorção numa dessas camadas é proporcional à quantidade de adsorbato nela existente;

- O calor de adsorção para todas as camadas excepto a primeira, é igual ao calor de liquefacção do adsorbato;
- O número de camadas torna-se infinito quando $P = P_{\text{liquefacção}}$;
- O volume total de poros (numa gama de tamanhos) pode ser determinado pela fase de adsorção ou desorção.

A área superficial específica é calculada pela equação de BET (acrónimo dos apelidos dos investigadores Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller que apresentaram esta teoria em 1938):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_M c} + \frac{c-1}{V_M c} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Equação 8.16

Onde,

V – Volume de gás adsorvido à pressão p ;

V_M – Volume de gás adsorvido da monocamada;

p – pressão da amostra;

p_0 – pressão de saturação do adsorbato gasoso, à temperatura que é efectuado o ensaio;

c – constante de BET.

Quanto maior o valor de c , mais a isotérmica se aproxima de uma isotérmica do tipo II, sendo o cálculo da área específica mais rigoroso.

Nos casos em que a equação de BET se verifica, a representação gráfica de $P/V \cdot (P_0 - P)$ em função de P/P_0 é uma recta com declive $c-1/(V_M \cdot c)$ e ordenada na origem $1/(V_M \cdot c)$.

No entanto, a equação de BET só é válida para $0,05 < P/P_0 < 0,3$ uma vez que para valores inferiores a 0,05 a quantidade adsorvida é tão reduzida que o erro associado à sua quantificação é muito elevado. Para valores superiores a 0,3 observam-se desvios à formação de multicamadas e/ou condensações nos poros (Fonseca, 2011).

O azoto é normalmente utilizado por ser de fácil acesso em estado líquido, efectuando-se, maioritariamente, a adsorção à temperatura deste no estado líquido (77K).

A área específica (S_{BET}) é então calculada para o volume de monocamada pela equação:

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_M \cdot n_a \cdot a_M}{m V_L}$$

Equação 8.17

Onde,

n_a – Constante de Advogadro;

a_M – Área da secção transversal ocupada por cada molécula de nitrogénio ($0,162 \text{ nm}^2$);

m – Massa da amostra;

V_L – Volume molar de nitrogénio.

A adsorção de azoto apresenta algumas vantagens como a determinação de parâmetros como a estrutura porosa da amostra, o volume de poros, a área superficial específica e a distribuição do tamanho de poros. As medições são automáticas e a gama de diâmetro de poros pode ser determinada entre 0,3 e 300 nm. No entanto, o tempo necessário para medição de uma única amostra pode levar horas (Westermak, 2000).

8.1.3.3 Comparação dos Métodos de Porosimetria de Mercúrio e Adsorção de Azoto

A análise da estrutura porosa por porosimetria de mercúrio é mais rápida que por adsorção de azoto. Ambos se baseiam na tensão superficial, forças capilares e pressão. Na porosimetria de mercúrio são determinados primeiramente os poros de maiores dimensões, enquanto na adsorção de azoto os poros mais pequenos são medidos em primeiro lugar (Westermak, 2000).

A porosimetria de mercúrio determina dimensões de poros grandes que não são detectadas por adsorção de azoto. No entanto, por adsorção de azoto é possível determinar microporos, que não são detectados com porosimetria de mercúrio, como representado na figura 8.10 (Westermak, 2000).

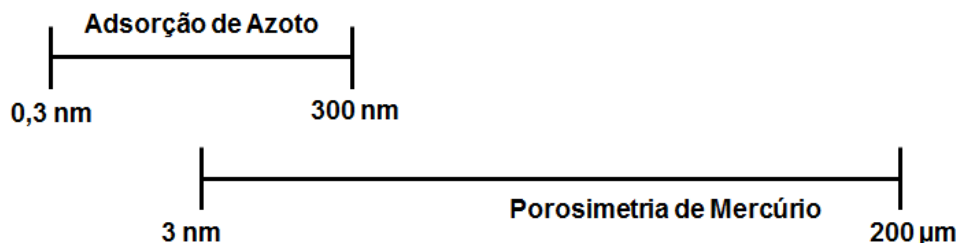


Figura 8.10 – Gama de diâmetro de poros determinada por porosimetria de mercúrio e de adsorção de azoto.
Adaptado de Westermak, (2000).

Estas diferenças fazem com que os métodos se complementem, podendo obter-se uma análise mais detalhada quanto ao volume total de poros, à distribuição de tamanho de poros e à área superficial específica/área superficial porosa total.

Apesar da gama de tamanho de poros que se determina por adsorção de azoto ser menor que a gama de poros determinada na porosimetria de mercúrio, esta é usada com maior frequência, pois o azoto sai facilmente dos poros da amostra, o que não acontece com o mercúrio.

Mesmo que a determinação do volume de poros por ambas as técnicas não seja concordante, a área superficial poderá ser similar devido à elevada influência dos poros de menores dimensões na medição deste parâmetro.

Segundo Webb e Orr (1997) estes dois métodos são equivalentes quando as gamas de tamanho de poro entre 3 e 300 nm são comparadas (Westermarck, 2000).

De acordo com Milburn e Davis (1993) a correlação existente entre estes dois métodos, para a área superficial, é baixa se as amostras tiverem uma reduzida área superficial (Westermarck, 2000).

8.1.4 Scanning Electron Microscopy, SEM

O princípio de operação baseia-se fundamentalmente na quantificação dos electrões secundários emitidos por uma amostra como resposta a uma excitação electrónica incidente. Esta medida de electrões secundários permite uma definição qualitativa da morfologia e topografia da amostra.

Este método capta imagens a três dimensões, de elevada resolução, providenciando informações acerca da morfologia e topografia do material, composição química, estrutura cristalina e a orientação da matéria.

Além de englobar numa variedade de componentes como um detector secundário de electrões, detector de electrões retrodifundidos (BSE), detector de electrões retrodifundidos difractados e detector de Raios-X, este ainda utiliza um fornecimento de energia estável, sistema de vácuo e arrefecimento, entre outras funcionalidades (Vários, 2010).

Abaixo representa-se uma imagem captada por SEM para determinação de porosimetria.

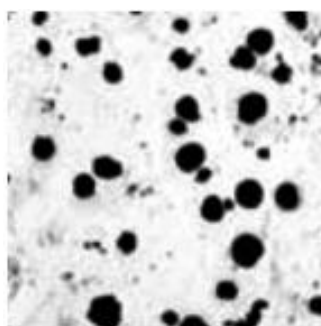


Figura 8.11 – Imagem captada por SEM representativa da porosidade. (Vários, 2010).

É um equipamento de fácil utilização e de rápidas medições (aproximadamente 5 minutos), apresenta uma vasta gama de aplicações e fornece imagens de elevada qualidade, proporcionando versatilidade nas informações geradas pelos diversos detectores.

No entanto, o método apresenta limitações, sendo algumas delas o tamanho e custo elevado do aparelho, o local de medições deve ser livre de qualquer equipamento eléctrico, magnético e de interferências vibracionais, requer um sistema de arrefecimento, as amostras devem ser sólidas e

inorgânicas e devem ser suficientemente pequenas para entrarem na câmara do aparelho (o tamanho máximo na horizontal é de 10 cm enquanto na vertical será apenas de 40 mm), a amostra deve ser mantida sobre vácuo na ordem dos $10^{-5} - 10^{-6}$ Torr. Amostras que libertem gases, a baixas pressões, são inadequadas para análise neste equipamento (Vários, 2010).

8.1.5 Adsorção de Iodo

É uma técnica recentemente utilizada para caracterização da porosidade de um material e baseia-se na adsorção das moléculas de iodo nos poros da amostra.

O número de iodo é um parâmetro que quantifica a porosidade e corresponde aos miligramas de iodo, de uma solução aquosa, adsorvidas por grama de amostra, sob condições específicas determinadas pelo método.

A quantidade de iodo adsorvido pode ser determinada por uma titulação convencional, para concentrações mais elevadas, ou por titulação potenciométrica, para concentrações muito reduzidas.

Uma vez determinada a quantidade de iodo adsorvida, a porosidade é dada por (Hamada et al., 2001):

$$Porosidade = \frac{V}{V + M}$$

Equação 8.18

Onde,

V – Volume de poro;

M – Volume da amostra

8.1.5.1 Titulação Potenciométrica

Baseada no conceito de titulação convencional, refere-se à capacidade química que os compostos têm de aceitar (redução) ou doar electrões (oxidação). Com esta técnica pretende-se medir a variação da *f.e.m.* da célula no curso da titulação para posterior extrapolação gráfica do potencial em função do volume adicionado de titulante, para finalmente se determinar o volume de iodo que ficou retido, através do ponto de equivalência (*cf.* Figura 8.12).

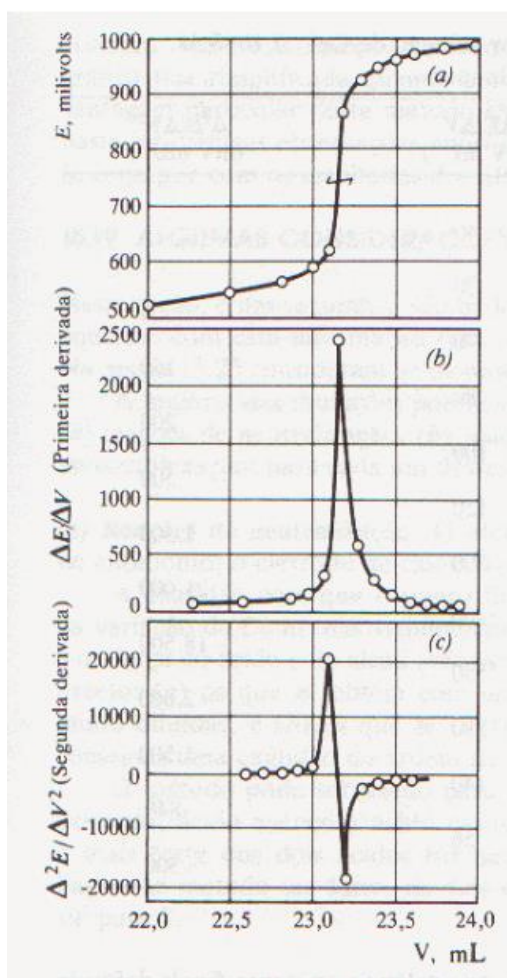


Figura 8.12 – Determinação gráfica do ponto de equivalência. (b) primeira derivada de (a). (c) segunda derivada de (a) (Araújo, 2011).

Como visível na figura 8.12 as titulações são acompanhadas de variações bruscas de concentração quando se aproxima do ponto de equivalência, o que provoca uma variação brusca no potencial do eléctrodo indicador e, portanto, também na *f.e.m.* da célula.

A técnica permite estabelecer com precisão o ponto de equivalência que determinará a concentração da espécie sob análise.

Apesar de ser uma técnica mais trabalhosa do que a técnica volumétrica com indicadores visuais e requerer equipamento especial, apresenta uma série de vantagens sobre a técnica convencional (Araújo, 2011):

- Maior sensibilidade, podendo ser aplicada a soluções bem diluídas;
- Pode ser empregue em soluções coloridas ou turvas, pois dispensa o uso de indicadores visuais;
- Pode ser aplicada em reacções que não disponham de indicadores visuais adequados;
- Pode-se determinar sucessivamente vários componentes;
- Pode ser aplicada em meio não aquoso;
- Pode ser adaptada a instrumentos automáticos.

9. Protocolo experimental

9.1 Massa molecular

9.1.1 Equipamentos

Para realização deste estudo, recorreu-se a diversos equipamentos disponíveis no laboratório da FISIPE. A preparação da solução passa pela pesagem da amostra de padrão interno referente ao ano corrente, 2012 (PI 2012). Esta pesagem foi realizada numa balança analítica de precisão à quarta casa decimal de marca METTER TOLEDO AB204-S.

A determinação da percentagem de água presente na amostra PI 2012 não foi necessária uma vez que já se encontrava estabelecida, sendo de 1,09%. No entanto, a percentagem de água no solvente – DMF, tinha necessidade de ser controlada, a qual não poderia exceder os 0,15% de água. Este valor foi obtido no equipamento Karl-Fisher da marca Mettler Toledo V20.

Uma vez preparada, a solução sofre uma etapa de solubilização a quente (70° C) numa estufa rotativa de marca ETAC NO 751056.

O equipamento automático de medição de viscosidade com viscosímetros de Cannon-Fenske é da marca SCHOTT AVSPro (cf. Figura 9.1). Utilizou-se um viscosímetro de Ubbelohde da marca Fungilab.



Figura 9.1 – Equipamento automático para medição de NSP.

O viscosímetro de Ubbelohde foi inserido no banho do equipamento automático de forma a manter a temperatura controlada durante as medições (*cf.* Figura 9.2).



Figura 9.2 – Banho de água a 25°C para controlo da temperatura das medições.

Tendo em conta que as medições de viscosidade necessitam de ser realizadas a uma temperatura controlada (25° C), utilizou-se um banho, para se poupar algum tempo na termoestabilização da solução a analisar, de marca Fisher Bioblock Scientific Polystat.

Para medição dos tempos de escoamento, utilizou-se um cronómetro analógico de marca Casio.

9.1.2 Técnica/ Procedimento Experimental

Para medição da viscosidade da solução, recorreu-se à técnica de escoamento através de um capilar, utilizando-se viscosímetros de Cannon-Fenske e de Ubbelohde.

A técnica baseia-se na medição do tempo de escoamento do solvente e da solução através do capilar.

A determinação da viscosidade pelo viscosímetro de Ubbelohde foi realizada da mesma forma que o equipamento procede, ou seja, antes de qualquer medição fez-se passar três vezes o solvente pelo capilar do viscosímetro e apenas na quarta toma de solvente se cronometrou o tempo de escoamento do mesmo. Antes de se efectuar a medição, deixou-se que o viscosímetro e o solvente termo-estatassem no banho a $(25,00 \pm 0,05)^\circ\text{C}$.

Uma vez cronometrados os tempos de escoamento do solvente, procedeu-se à medição do tempo de escoamento da solução de polímero.

Devido ao facto de a estufa rotativa apenas estar preparada para frascos de 100 ml, e o equipamento automatizado utilizar cerca de 40 ml de solução (quatro tomas de 10 ml onde apenas na quarta toma se contabiliza os tempos e escoamento, quando isento de erros), restavam 60 ml de solução para se utilizar no viscosímetro de Ubbelohde. No entanto, de forma a prevenir quaisquer

erros que pudessem surgir, levando a que o equipamento necessitasse de mais uma toma, apenas se utilizou cerca de 40 ml de solução nos viscosímetros de Ubbelohde e os restantes no equipamento. Assim, fizeram-se três passagens pelo capilar, sendo a contagem dos tempos iniciada na última toma (terceira passagem).

9.2 Granulometria

9.2.1 Equipamentos

Esta técnica recorre a um equipamento específico da marca *Coulter LS230*.

9.2.2 Técnica/Procedimento

Esta técnica consiste na medição da curva de distribuição do tamanho de partículas de uma amostra.

Para análise das amostras, é conveniente que estas sejam moídas e de seguida suspensas numa quantidade mínima de água para evitar que a sua introdução no equipamento leve à formação de aglomerados, evitando-se assim erros na medição.

Antes de se usar o equipamento este foi previamente limpo com uma mistura de água potável e água desionizada na proporção de 1:2, de forma a eliminar qualquer impureza presente no sistema. De seguida, retiraram-se as possíveis bolhas existentes no sistema para evitar picos falsos na região dos 1000 µm. Finalmente aumentou-se a velocidade para 80% e deixou-se o sistema estabilizar. Quando a obscuração era inferior a 15% e o PIDS inferior a 4% introduzia-se a amostra para leitura.

A inserção da amostra era feita com pequenas quantidades de cada vez, dado que o valor de PIDS devia situar-se na gama 45-55%.

Atingido este valor, podia-se dar início à medição automática.

9.3 Densidade aparente

9.3.1 Equipamentos

O método não necessita de qualquer equipamento específico, sendo apenas necessário uma proveta de 500 ml seca e uma balança. A balança usada é da marca Mettler Toledo e apresenta um erro associado de 0,001g.

9.3.2 Técnica/Procedimento

A técnica consiste na simulação do transporte pneumático sofrido pelas partículas até ao silo de armazenagem. É, portanto, é uma técnica muito simples. Recorre-se a uma proveta de 500 ml, que

simula a tubagem. O transporte pneumático é simulado por agitação suave da proveta, promovendo a dispersão dos sólidos por todo o volume para que de seguida repousem durante 10 minutos.

A técnica segue os seguintes passos:

- Pesar a proveta de 500 ml – P_1 ;
- Introduzir o polímero dentro de uma proveta de 500 ml. Encher a proveta até aos 400 ml;
- Tapar o topo da proveta com filme de parafina, sem deixar que o polímero saia do interior da mesma, rodar a proveta num ângulo de 180° 20 vezes e voltar à posição inicial;
- Deixar o polímero repousar durante 10 minutos;
- Anotar o volume ocupado pelo polímero – V ;
- Pesar a proveta com o polímero – P_2 ;
- Repetir este procedimento 3 vezes.

9.4 Comonomeros vinílicos

9.4.1 Equipamentos

Não requer equipamentos específicos, apenas material comum em laboratório, como Erlenmeyers, pipetas e buretas.

9.4.2 Técnica/Procedimento

Devido à inexistência de HPLC na FISIFE utilizou-se a técnica de bromação, referida em Tsai et al. (2001). Contudo, devido à ausência de informação detalhada na patente, este método teve de ser alvo de desenvolvimento.

A técnica consiste na preparação de duas soluções, denominadas de “Branco” e “S” (Amostra), que diferem entre si pela presença de Al na solução S.

Com a preparação do Branco pretende-se saber a quantidade total de bromo disponível que se pode ligar ao Al, presente na solução S.

O procedimento para ambas as amostras é idêntico, e contempla as seguintes etapas:

- Preparação de uma solução de bromato de potássio, brometo de potássio e ácido clorídrico;
- Deixar a solução repousar durante 30 minutos (tempo ainda em estudo);
- Colocar a solução em banho de gelo durante 15 minutos (tempo em estudo).
- Adicionar uma solução de iodeto de potássio e esperar durante 15 minutos.
- Titular a solução com tiosulfato de sódio.

A amostra S segue o mesmo procedimento, diferindo apenas na adição de Al na solução de KBr, KBrO_3 e HCl.

Para minimizar o erro associado às medições, iniciou-se o estudo da influência do tempo de reacção.

9.5 Porosimetria

9.5.1 Equipamentos

9.5.1.1 Picnometria de Hélio

A secagem das amostras foi feita numa estufa de marca *Heraeus*, a 145°C .

Foram pesadas, numa balança de marca METTLER TOLEDO AB204-S, duas amostras de fibra PAN cuja porosidade difere entre si. Esta amostra de cabo de fibra foi torcida e colocada no porta-amostras do picnómetro de hélio e deu-se início às medições. O picnómetro de Hélio é da marca *Quantachrome Instruments*, *ULTRAPYC 1200e*.

9.5.1.2 Porosimetria de Mercúrio

Esta análise foi efectuada na Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, por um técnico especializado. O equipamento é da marca Autopore IV 9500 da Micromeritics.

9.5.1.3 Adsorção de Azoto

Esta análise foi efectuada na Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, por um técnico especializado. O equipamento é um ASAP da Micromeritics.

9.5.2 Técnica/Procedimento Experimental

9.5.2.1 Picnometria de Hélio

Primeiramente fez-se a análise das amostras sem etapa de secagem, tendo-se verificado que a variação de volume entre as mesmas era praticamente inexistente. Desta forma, procedeu-se à secagem das amostras durante 15 minutos e verificou-se que efectivamente existiu variação das massas, comparativamente às massas iniciais antes da secagem, levando à conclusão de que a fibra retém água.

Foi feito o estudo para $t_0=0$, $t_1=15$ e $t_3=30$ minutos. Ao ser posteriormente pesada, verificou-se uma redução de massa maior. Assim, foi realizado um teste onde se secou uma amostra durante 60

minutos, de forma a poder-se verificar quanto tempo seria necessário para evaporar toda a água retida na fibra. Concluiu-se que o tempo necessário para levar, as amostras em análise, à secura era de 30 minutos. A fibra foi de seguida arrefecida num exsiccador durante 15 minutos.

Iniciou-se a análise das amostras com uma massa pré-conhecida, utilizando-se uma purga de cinco pulsos e um total de seis corridas.

Inicialmente pretendeu-se verificar se os volumes diferiam entre duas amostras distintas em termos de porosidade. Em caso afirmativo, calculou-se a porosidade e avaliaram-se mais duas amostras com diferentes propriedades, nomeadamente em porosidade e finura.

9.5.2.2 Porosimetria de Mercúrio

A amostra não foi submetida a qualquer tratamento para realização da análise, sendo apenas definida a massa da amostra analisar. Toda a técnica foi realizada como descrito na introdução teórica.

Foram analisadas duas amostras, L11-C234 e L11-C007, para as quais se realizaram três e quatro ensaios, respectivamente. A repetição da técnica teve em vista a minimização de possíveis erros e a confirmação dos resultados. Para a amostra L11-C007 foi realizado um quarto ensaio com variação da massa da amostra para se poder analisar o efeito deste parâmetro nos resultados obtidos.

Os ensaios de porosimetria de mercúrio foram realizados a dois níveis de pressão diferentes, e em duas partes distintas do equipamento ("as portas" de baixa pressão e de alta pressão): um mais baixo a que corresponde o enchimento do porta-amostras com mercúrio, e um muito mais elevado em que se pretende que o Hg se introduza nos poros do material, permitindo depois o cálculo da dimensão desses mesmos poros através da relação entre a variação da quantidade de Hg e o aumento de pressão.

9.5.2.3 Adsorção de Azoto

A técnica é realizada segundo a bibliografia, e o protocolo seguido foi análogo à análise por porosimetria de mercúrio, sendo que a amostra não foi submetida a qualquer tratamento para realização da análise, sendo apenas definida a massa da amostra analisar.

Devido à semelhança de resultados entre as duas amostras (L11-C234 e L11-C007) segundo a técnica de porosimetria de mercúrio, apenas se realizou a análise a uma das amostras para a técnica de adsorção de azoto, à amostra L11-C234.

10. Resultados e discussão

10.1 Massa molecular

Os tempos cronometrados permitem o cálculo do parâmetro de controlo da massa molecular adoptado pela FISIFE, o *NSP*.

Este parâmetro é determinado automaticamente pelo equipamento que utiliza viscosímetros de Cannon-Fenske, e foi também calculado, manualmente, usando viscosímetros de Ubbelohde.

Obtendo-se os tempos de escoamento, no viscosímetro de Ubbelohde, calculou-se o *NSP* recorrendo a uma correlação baseada na viscosidade relativa utilizada na FISIFE que não é possível divulgar no âmbito da presente tese por motivos de confidencialidade.

Os tempos de escoamento foram aceites quando diferiam em menos de 1 segundo entre si, para cada medição.

A percentagem de água do PI 2012 encontra-se definida e é igual a 1,09 % de água.

Procedeu-se do mesmo modo para todas as concentrações (cf. secção 12.1.1), verificando-se um desvio de 0,002 à média de *NSP*, calculado com o viscosímetro de Ubbelohde. Fez-se a média desses valores para cada concentração.

Uma vez obtidos os valores de *NSP*, pelos dois tipos de viscosímetros, tentou-se verificar se existiria uma relação entre ambos. Para tal, foram utilizadas as médias de *NSP* para cada concentração (cf. Tabela 10.1).

Tabela 10.1 – Média de *NSP* calculado pelos viscosímetros de Cannon-Fenske e Ubbelohde.

Concentração (g/dl)	<i>NSP</i> _{Ubbelohde}	<i>NSP</i> _{Cannon-Fenske}
0,2	0,160	0,160
0,3	0,167	0,167
0,4	0,174	0,174
0,5	0,181	0,181
0,6	0,187	0,190

Representando graficamente obtém-se a relação apresentada na Figura 10.1.

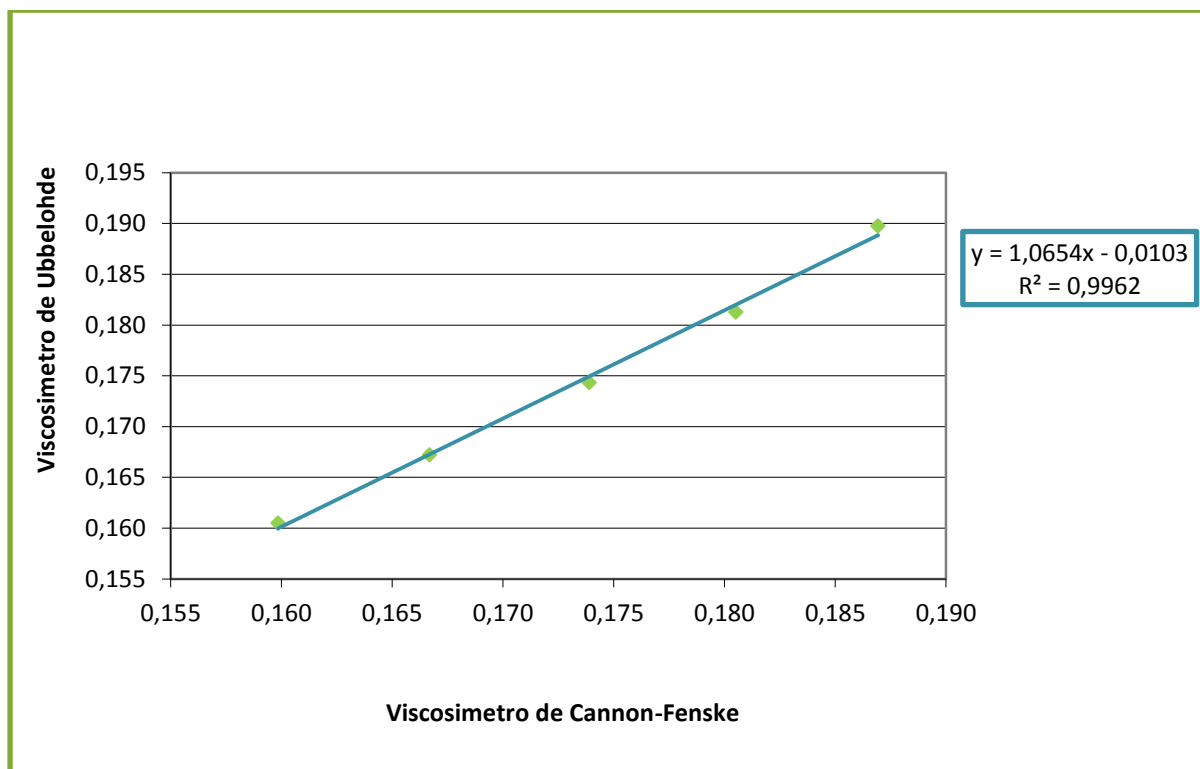


Figura 10.1 – Relação entre os valores de NSP medidos por ambos os viscosímetros.

Como se pode verificar, existe uma relação linear entre os valores de *NSP* obtidos pelos dois viscosímetros, uma vez que apresenta um coeficiente de correlação quadrático perto de 1.

Através da equação de regressão obtida pelo ajuste linear, estimou-se o intervalo de especificação para viscosímetros de Ubbelohde, verificando-se que existiu um aumento não muito significativo. Pode-se igualmente constatar que os valores de *NSP* obtidos pelo viscosímetro de Ubbelohde se encontram dentro do erro associado aos obtidos pelo viscosímetro de Cannon-Fenske. Este foi um resultado positivo, pois indica-nos que o intervalo de especificação não tem de ser necessariamente alterado.

Assim, recorrendo à equação da recta de linearização pode-se verificar que o intervalo de especificação para viscosímetros de Ubbelohde, para o PI, é de 0,180 a 0,185 (cf. Tabela 10.2).

Tabela 10.2 – Intervalo de especificação para ambos os viscosímetros.

Relação linear de <i>NSP</i>	
Viscosímetros de Cannon-Fenske	
0,179	0,183
Viscosímetros de Ubbelohde	
0,180	0,185

Como se pode verificar pela tabela acima apresentada, existe uma variação do intervalo de especificação, mas não representando uma variação significativa, pelo que se pode afirmar que a

determinação do NSP , por viscosímetros de Ubbelohde, é igualmente válida, não necessitando de uma alteração significativa do seu intervalo de validação.

Para a determinação da massa molecular do polímero, representou-se graficamente as equações de Huggins e de Kraemer (cf. Tabela 10.3 e Figura 10.2).

Tabela 10.3 – Cálculo da viscosidade relativa e específica.

Concentração (g/dl)	$NSP_{Ubbelohde}$	$\eta_{rel, Ubbelohde}$	$\eta_{sp, Ubbelohde}$	η_{sp}/c	$(\ln \eta_{rel})/c$	Desvio Padrão NSP	Desvio Padrão η_{rel}
0,2	0,160	1,318	0,318	1,590	1,381	0,0011	0,0024
0,3	0,167	1,497	0,497	1,656	1,345	0,0010	0,0029
0,4	0,174	1,688	0,688	1,721	1,309	0,0005	0,0042
0,5	0,181	1,897	0,897	1,795	1,281	0,0007	0,0044
0,6	0,190	2,127	1,127	1,878	1,258	0,0006	0,0036

Graficamente obtém-se:

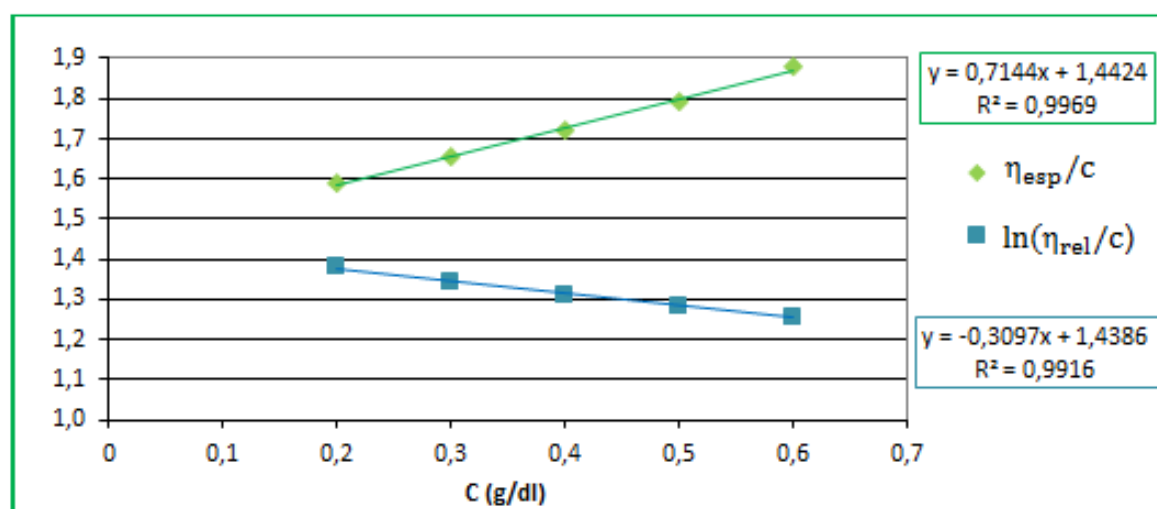


Figura 10.2 – Representação gráfica das equações de Huggins e Kraemer.

Da representação gráfica das equações de Huggins e Kraemer, é possível determinar a viscosidade intrínseca do polímero, sendo que esta corresponde à ordenada na origem de ambas as rectas de linearização. Como seria de esperar, as duas linearizações não apresentam exactamente a mesma ordenada na origem, uma vez que são obtidas através de valores experimentais, pelo que se faz a média desses valores para se obter a viscosidade intrínseca do polímero.

Tabela 10.4 – Viscosidade intrínseca medida pelas equações de Huggins e Kraemer.

Método	Equação da recta de linearização	Ordenada na origem
Equação de Huggins	$y = 0,7144x + 1,4424$	1,442
Equação de Kraemer	$y = -0,3097x + 1,4386$	1,439
Média		1,440

Portanto, a viscosidade intrínseca será de:

$$[\eta] = 1.440 \text{ dl / g}$$

Aplicando a equação de Mark-Houwink-Sakurada pode-se calcular a massa molecular do polímero. Para tal, são necessárias as constantes k e α estabelecidas conforme o sistema polímero-solvente-temperatura. Estas constantes encontram-se tabeladas (ver secção 12.1.2).

Fez-se a substituição das constantes na equação de Mark-Houwink-Sakurada, para cada técnica, e verificou-se que a massa molecular obtida se encontrava dentro do intervalo de admissão para todas as técnicas. Devido à incerteza e imprecisão da técnica SD (pois não se tem certeza do parâmetro que fornece, podendo ser M_n ou M_w ou até mesmo ambos) desprezou-se esta técnica. Assim obteve-se a massa molecular em número, M_n , através da técnica OS e a massa molecular em massa, M_w , através da técnica LS.

$$M_n = 56707$$

$$M_w = 107286$$

Estes valores encontram-se dentro das expectativas pois, pela literatura disponível, é sabido que o M_n e o M_w , para o polímero em estudo, são da ordem de 50000 e 90000, respectivamente.

Apesar de os valores obtidos não serem iguais aos da literatura, são muito próximos. Esta diferença pode ser explicada pelas pequenas divergências no solvente utilizado, nas condições de operação e no próprio polímero.

Como se pode verificar M_w é superior a M_n , permitindo-nos afirmar que o polímero em estudo é polidisperso.

A afirmação anterior é complementada com o cálculo do índice de polidispersão do polímero, PD , uma vez que este se encontra entre 1,5 e 5, característica dos polímeros polidispersos.

$$PD = \frac{M_w}{M_n}$$

$$PD = 1,89$$

Calculado o desvio padrão dos valores de NSP (cf. Tabela 10.3) para as várias concentrações, obtiveram-se desvios muito baixos o que nos indica que o método é válido.

Verifica-se igualmente que com o aumento da concentração e, por conseguinte, aumento da viscosidade, o desvio padrão associado ao NSP torna-se menor, devendo-se ao facto de o aumento de viscosidade da solução tornar a cronometração dos tempos de escoamento mais exactos.

Deveria ter-se observado um desvio padrão ao NSP cada vez menor com o aumento da concentração, no entanto para a concentração 0,5 g/dl e 0,6g/dl tal não se verifica, existindo mesmo

um aumento ligeiro do desvio padrão para a concentração de 0,5 g/dl, o que pode ser explicado pelo número de medições realizadas. Uma vez que foram realizadas maior número de medições para esta concentração, este desvio poderá estar a ser influenciado, quando comparado com os restantes.

Apesar de a concentração 0,6 g/dl apresentar um desvio superior à concentração 0,4 g/dl, considera-se que este aumento não é relevante pois trata-se de um aumento ligeiro (cf. Tabela 10.3).

Conhecido o desvio-padrão da viscosidade relativa (cf. Tabela 10.3), para cada concentração, é possível estimar um intervalo de variação da viscosidade intrínseca do polímero, e consequentemente, da massa molecular, em número e em massa.

Para tal, assume-se que das rectas conseguidas pela linearização têm o mesmo declive, variando apenas a sua ordenada na origem.

Obteve-se, desta forma, o seguinte intervalo de especificação para a viscosidade intrínseca e massa molecular média em número e em massa:

Tabela 10.5 – Intervalo de variação da viscosidade intrínseca e da massa molecular.

Parâmetro	Limite inferior	Limite central	Limite superior
$[\eta]$	1,427	1,440	1,454
M_n	56016	56707	57399
M_w	105979	107286	108596

10.2 Granulometria

Foram analisadas amostras horárias (Horárias) obtidas na sequência de ensaios de polimerização, que sofreram um processo de limpeza e secagem com equipamento laboratorial, e amostras que foram limpas, secas e moídas com material da instalação piloto (tabuleiros).

As amostras de tabuleiro são mais próximas do estado real do polímero obtido na produção industrial que as amostras tratadas no laboratório (Horárias), uma vez que o tratamento do pó na instalação piloto, após polimerização, se equipara mais ao tratamento que este sofrerá na produção industrial.

Foram recolhidas amostras de dois ensaios de polimerização, onde se variou a proporção água/monómero de um para o outro, pretendendo-se com esta alteração levar a uma homogeneidade do tamanho de partículas durante a polimerização, ou seja, a uma DTP monodispersa.

Seria de esperar que as primeiras e últimas recolhas horárias não apresentassem uma DTP monodispersa uma vez que no início da polimerização a mistura ainda não se encontra perfeitamente agitada. Este comportamento deve-se ao facto de durante o ensaio de polimerização a suspensão

que se forma no reactor vai-se sucessivamente concentrando até se atingir um estado estacionário. Durante esta etapa a distribuição granulométrica sofre diversas modificações.

Aparentemente parece aproximar-se de uma distribuição monodispersa para depois se afastar, pois só se consegue obter um estado estacionário após várias horas de polimerização.

Posto isto, nas Figuras 10.3 a 10.5 apresenta-se a análise das cargas horárias desde H0 até H6 para dois ensaios, E30 e E31, onde se diminuiu a proporção água/monómero, respectivamente.

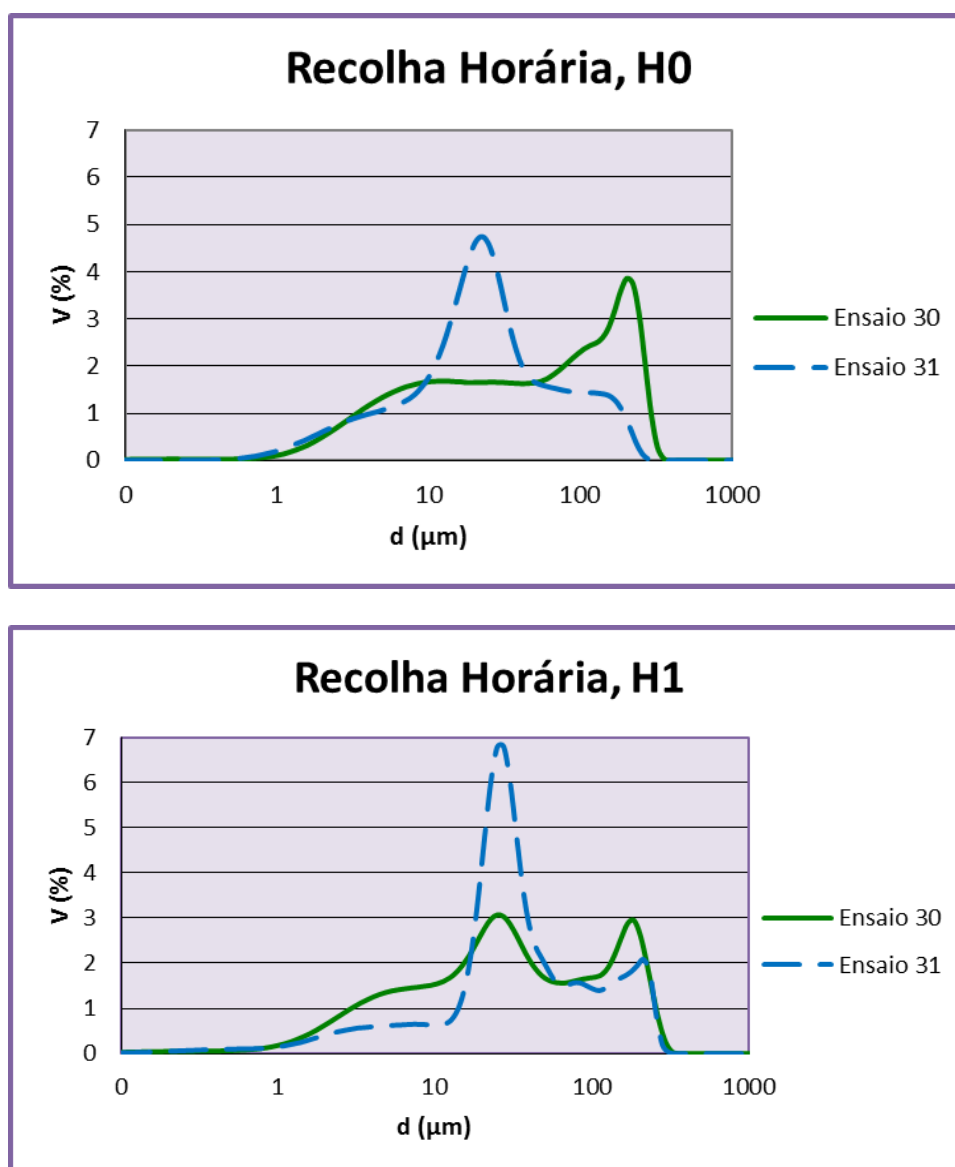


Figura 10.3 – Comparação da distribuição granulométrica, de duas amostras, para dois ensaios de polimerização, realizados em condições de operação distintas.

Como esperado, pode verificar-se, em ambos os ensaios, que para as primeiras horas de polimerização ocorre variação da DTP, o que se deve à estabilização das condições de agitação e mistura do sistema, uma vez que estas só atingem o estado estacionário algum tempo depois de se dar início à polimerização.

Ainda assim é notável que do E30 para o E31, existe uma grande discrepância de DTP, verificando-se que o E31 sofreu um desvio para partículas de tamanho mais reduzido, sendo menos disperso que o E30. Ao diminuir-se a proporção água/monómero a viscosidade do sistema aumenta tornando o sistema mais estável no qual se proporciona a formação de partículas mais esféricas e densas, evitando posteriores aglomerados e possíveis campos mortos no sistema. Consequentemente, a velocidade de agitação será afectada pela viscosidade da mistura reaccional.

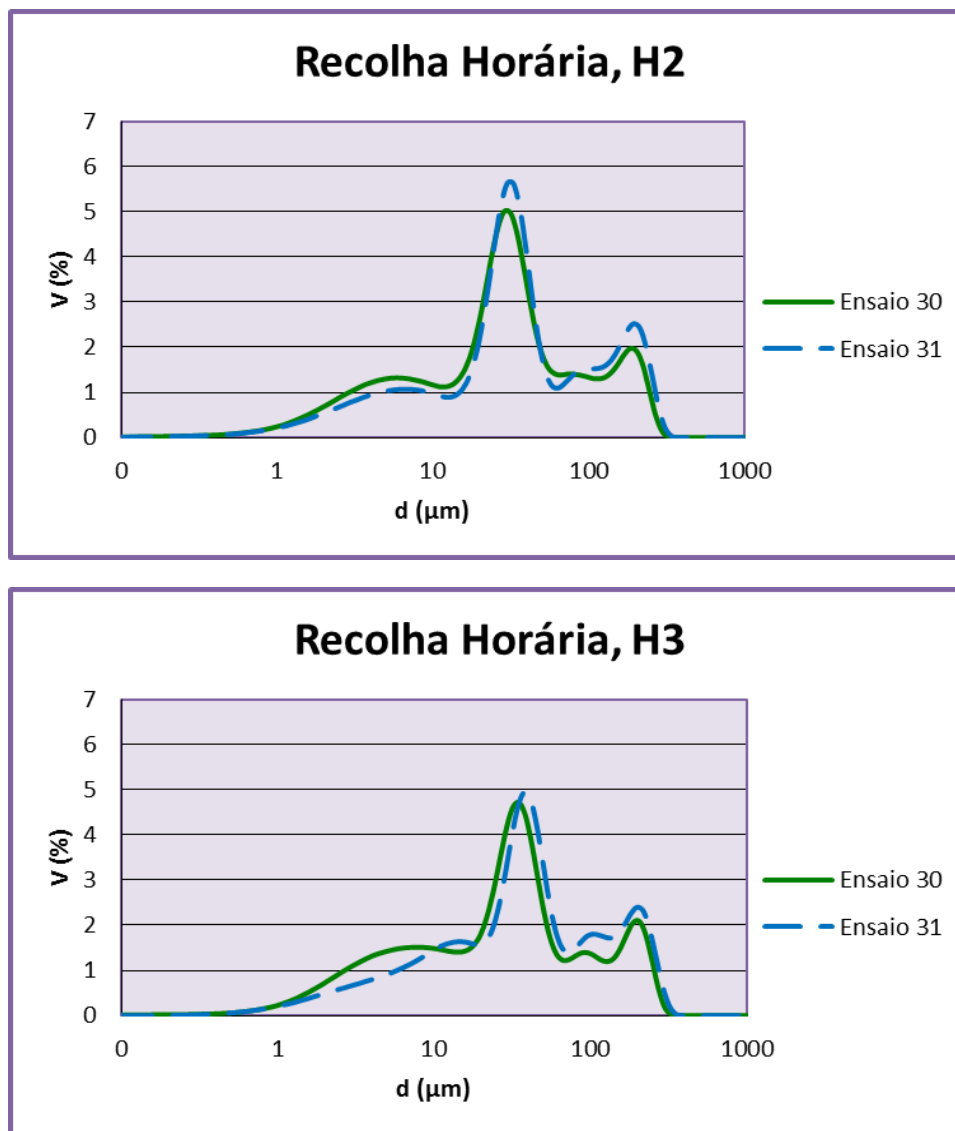


Figura 10.4 – Comparação da evolução granulométrica de duas amostras (H2,H3) para dois ensaios.

Após algumas horas de polimerização, em ambos os ensaios, a DTP torna-se mais dispersa (*cf.* Figura 10.4), significando que a reacção de polimerização com formação de uma suspensão de polímero com um teor de sólidos mais próximo do que será obtido em estado estacionário.

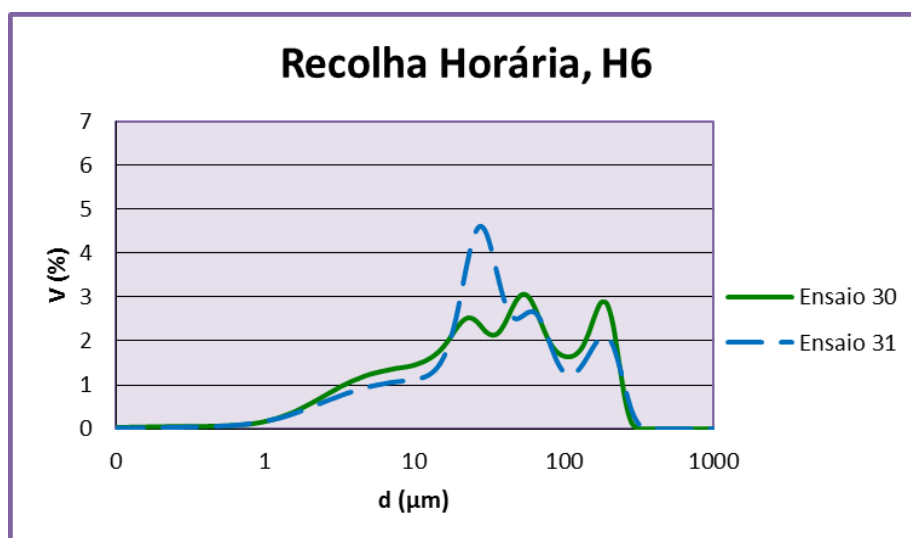
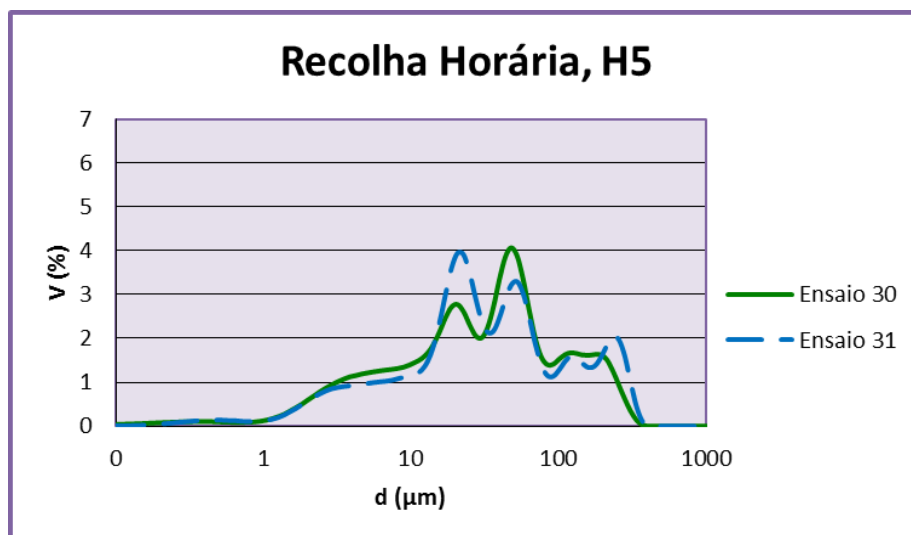
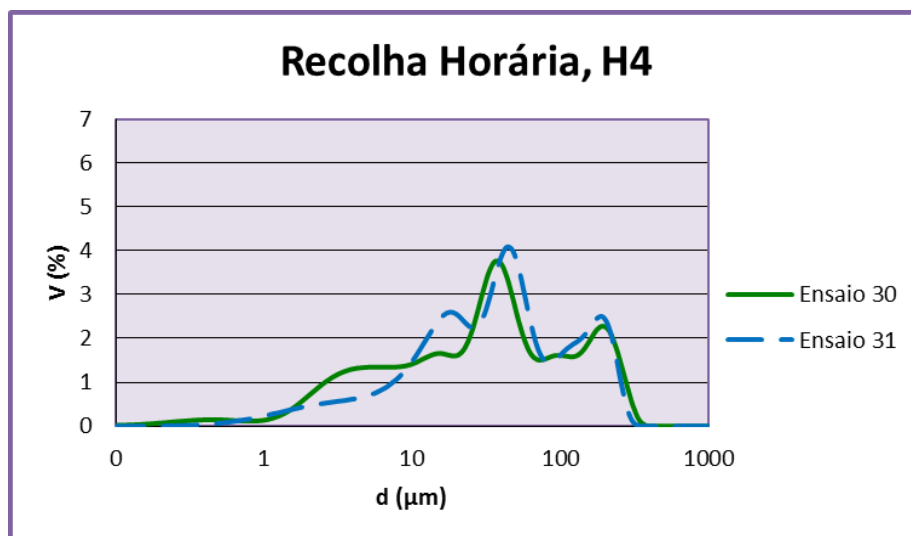


Figura 10.5 – Comparação da evolução granulométrica para as três últimas recolhas, para dois ensaios de polimerização operados em condições distintas.

A polimerização foi interrompida e não foram recolhidas mais amostras para se avaliar a DTP, no entanto é sabido que a DTP é acompanhada de três fases distintas.

Uma primeira fase na qual é frequente existir uma DTP quase ou perfeitamente monodispersa. Esta distribuição granulométrica pode ser explicada pela lenta recuperação do sistema devido à instabilidade intrínseca de todo o processo de arranque, pois nesta fase, a proporção água/monómero é maior, promovendo a formação de partículas mais pequenas, que são agitadas apenas pelas primeiras pás do reactor. (devido à imperfeita mistura da solução). Note-se que o reactor é agitado por um agitador mecânico de mistura axial com dois andares de pás. Dando início ao arranque, e com o decorrer da reacção, a mistura aumenta de volume, começando a ser agitada pelas segundas pás do reactor, levando à formação de perfis mais turbulentos, que por sua vez geram um perfil variável de agitação, explicando a DTP mais dispersa. Ao fim de algum tempo, o sistema tende a alcançar um único perfil de agitação, proporcionando uma perfeita mistura do sistema, atingindo o equilíbrio, relativamente à DTP. Obtém-se portanto uma DTP monodispersa e com um ligeiro desvio para tamanhos de partículas mais reduzidos (passagem de uma agitação turbulenta para uma agitação uniforme, leva a que a frequência de choque entre as partículas seja menor, conduzindo a uma redução do tamanho destas).

Com observação das recolhas horárias pode constatar-se a primeira e segunda etapa desta sequência de acontecimentos. A última etapa não é visível, possivelmente, devido ao insuficiente tempo de polimerização de cada ensaio.

Não é possível comparar as amostras de tabuleiro com as horárias, uma vez que a recolha de cada tabuleiro é feita de duas em duas horas. No entanto, pode-se prever uma melhor distribuição pois, o isolamento do polímero foi realizado de forma mais próxima do processo industrial, possibilitando uma melhor limpeza e moagem das partículas.

Analogamente às recolhas horárias, as amostras de tabuleiro apresentam uma constante variação da DTP, ao longo de todo o ensaio, tornando-se próxima de uma distribuição monodispersa mas afastando-se logo de seguida (*cf.* Figura 10.6).

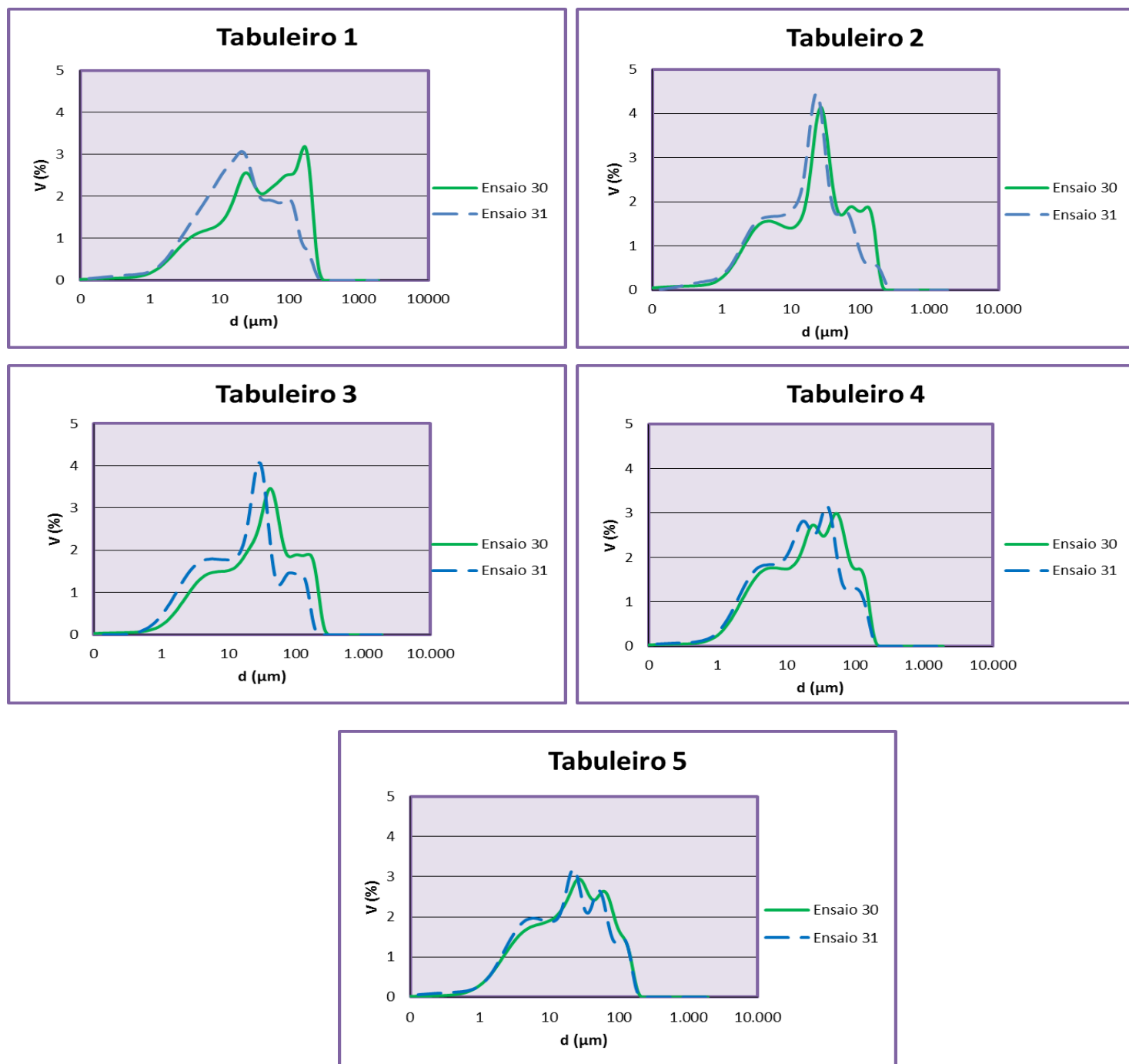


Figura 10.6 – Comparação da evolução granulométrica, das amostras de tabuleiro, para dois ensaios de polimerização distintos.

Após o equilíbrio granulométrico do sistema é de esperar que este atinja uma DTP monodispersa. Quando tal não acontece é provável que estejam a decorrer problemas na agitação, possivelmente provocados por incrustações graves que criam volumes mortos no seio do reactor, ou ainda devido ao insuficiente tempo do ensaio de polimerização que a instalação piloto nos permite obter.

Assim, seria recomendado um aumento do tempo de polimerização de forma a poder concluir-se se a agitação do sistema está otimizada. Caso contrário seria aconselhável o ajuste da velocidade de agitação, para este novo polímero, de forma a proporcionar uma mistura equilibrada do sistema.

Realizou-se um terceiro ensaio de polimerização, E32, no qual se mantiveram as condições de mistura e agitação do sistema, tendo-se variado o peso molecular médio do polímero de forma a aferir quanto à sua influência na DTP, ao longo da polimerização (cf. Figura 10.7).

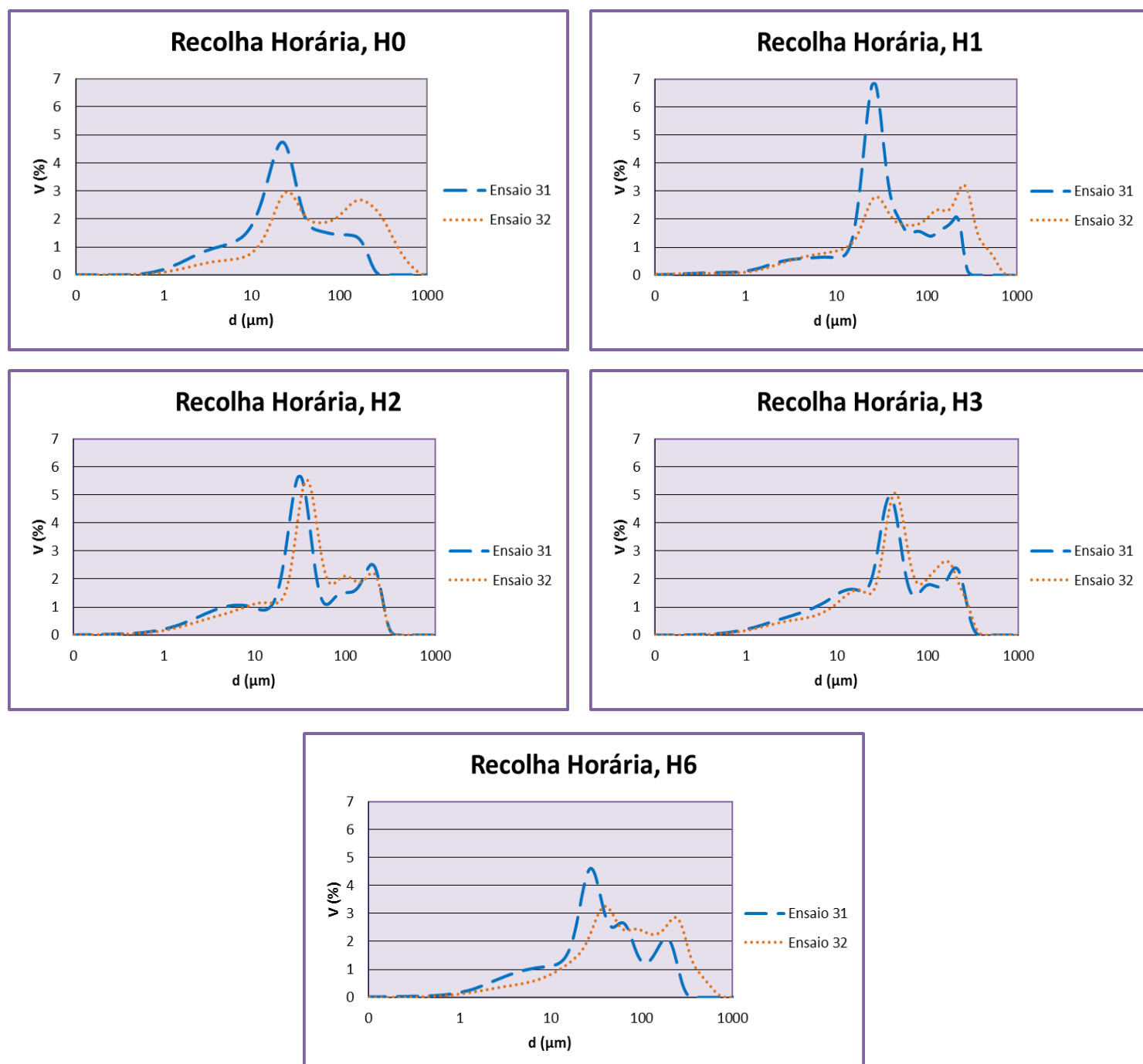


Figura 10.7 – Comparação da evolução granulométrica para dois últimos ensaios de polimerização.

Pelas amostras H0 e H1 revela-se um deterioramento da curva de DTP no E32, mas também que este ensaio se aproxima muito do E31 (em H2 e H3). Ao longo da polimerização, o E32 não apresenta uma DTP monodispersa, chegando mesmo a ser muito próximo do E31 (cf. Figura 10.7).

Analisando os resultados, em todos os tabuleiros, estes vêm reforçar o que se verificou nas recolhas horárias, ou seja, que os ensaios E31 e E32 apresentam uma distribuição granulométrica muito próxima e portanto que a alteração do peso molecular médio do polímero não teve efeitos significativos na evolução granulométrica do polímero (cf. Figura 10.8).

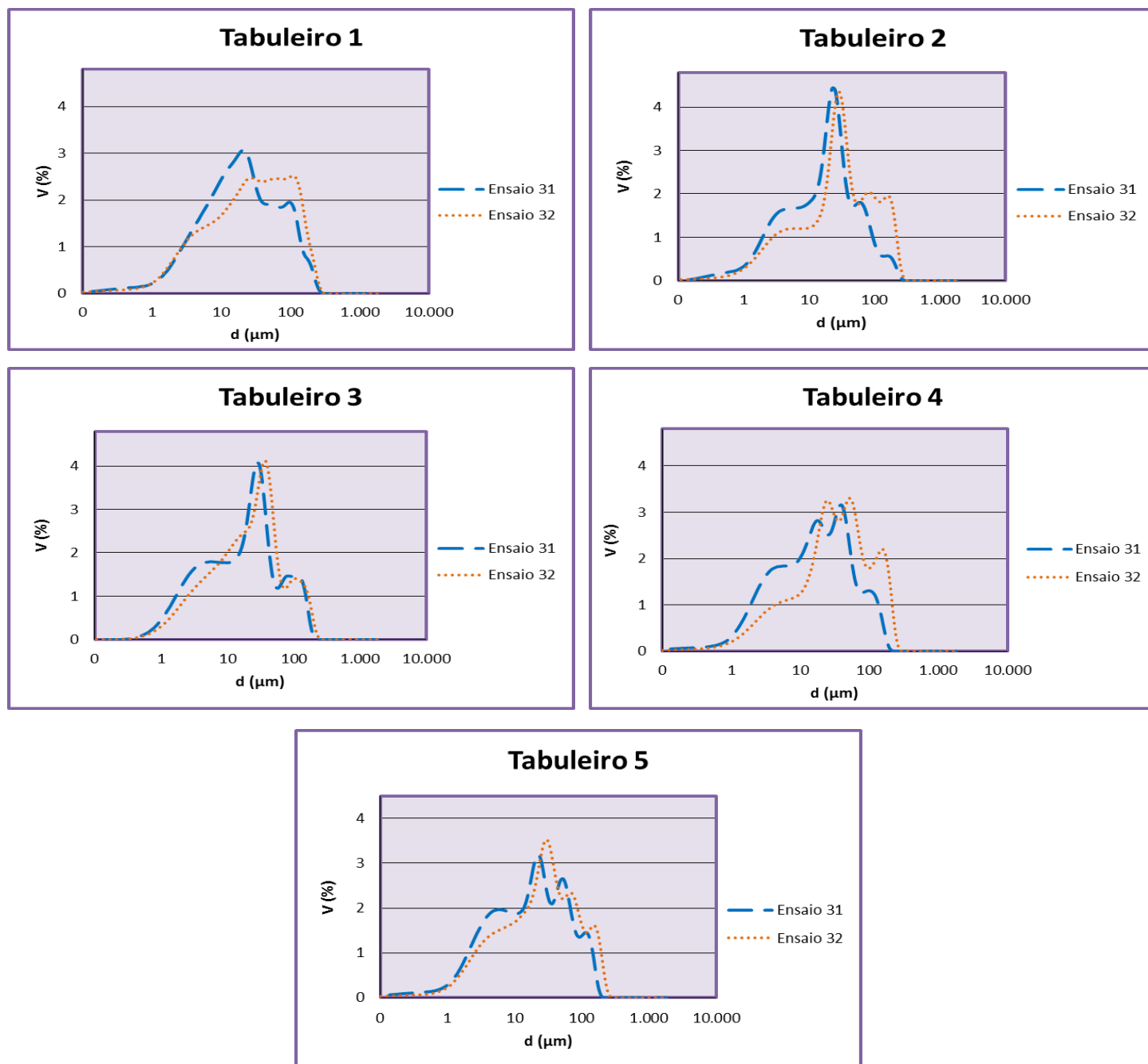


Figura 10.8 – Evolução granulométrica, para as amostras “tabuleiro”, nos dois últimos ensaios de polimerização.

Desta forma, verifica-se que a alteração do tamanho médio das cadeias do polímero não teve um efeito significativo na DTP.

Provavelmente seria necessário, primeiro, aumentar o tempo de polimerização para se poder ter certeza se, nas condições de polimerização efectuadas, se atinge um estado estacionário e consequentemente uma DTP monodispersa. Só após esta análise, se deveria proceder ao ajuste da velocidade de agitação, à proporção água/monómero e possivelmente ao tipo de pás de agitação.

10.3 Densidade aparente

A densidade aparente do polímero foi medida e, seria de esperar, que quanto mais monodisperso fosse a granulometria deste, melhor seria o seu empacotamento nos silos de armazenagem, ou seja, menor volume ocupariam, e portanto maior seria a densidade aparente deste.

A densidade aparente foi medida (ver equação 10.1) para os tabuleiros supracitados e respectivo ensaio.

$$\rho_{ap} = \frac{P_2 - P_1}{V}$$

Equação 10.1

Foi apenas calculada uma densidade aparente para cada ensaio. Para o E30 utilizou-se o tabuleiro 3, para o E31 o tabuleiro 4 e para o E32 o tabuleiro 1.

Seria mais correcto que esta análise tivesse sido realizada nos tabuleiros finais, ou preferencialmente ter sido avaliada em todos os tabuleiros de todos os ensaios e verificar a sua evolução ao longo do tempo de polimerização. Tal facto não foi efectuado pelo ritmo do projecto e da premência em se converter o polímero em fibra.

Seria interessante verificar se existe uma relação entre a densidade aparente e a distribuição granulométrica do polímero, no entanto, como verificado no capítulo 10.2 não se conseguiu atingir o estado estacionário e consequentemente obteve-se uma distribuição dispersa, e portanto tentar relacionar este parâmetro com a densidade aparente seria muito grosseira.

Ainda assim, representa-se na figura 10.9 a curva de distribuição granulométrica correspondente a cada tabuleiro, para os três ensaios onde se avaliou a densidade aparente. A DTP, de cada amostra, não pode ser comparada uma vez que as amostras são de diferentes tabuleiros.

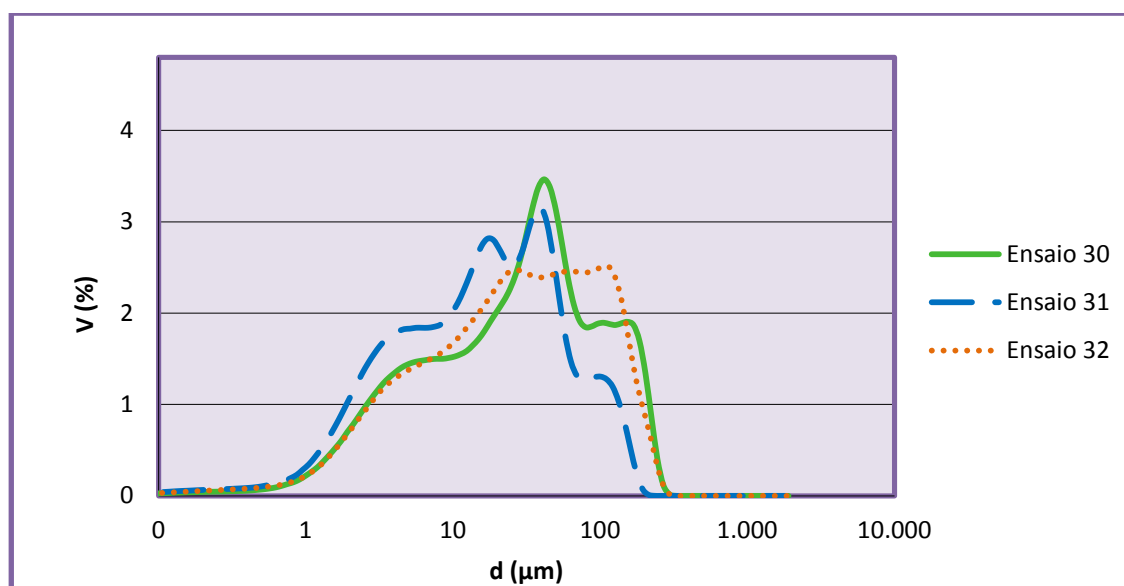


Figura 10.9 – Distribuição granulométrica do ensaio 30 (correspondente ao tabuleiro 3), do ensaio 31 (correspondente ao tabuleiro 4) e do ensaio 32 (correspondente ao tabuleiro 1).

Pode-se, no entanto verificar que os ensaios 30 e 32 (nos tabuleiros analisados) se aproximam mais em termos de DTP, existindo apenas uma redução do primeiro pico e aumento do segundo, pelo que as densidades aparentes destes ensaios deverão ser semelhantes.

As respectivas densidades aparentes foram determinadas e estão apresentadas na tabela 10.6:

Tabela 10.6 – Densidade aparente e diâmetro médio das partículas, correspondente a cada ensaio, e respectivo tabuleiro.

	E30 B	E31 B	E32 B
	Tabuleiro 3	Tabuleiro 4	Tabuleiro 1
	0,175	0,164	0,175
	0,178	0,165	0,176
	0,173	0,163	0,172
Média da densidade aparente (g/cm³)	0,175	0,164	0,174

Como esperado, as densidades dos ensaios de polimerização E30 e E32 são muito semelhantes, devido à proximidade de DTP verificada anteriormente (*cf.* Figura 10.9).

Para os tabuleiros analisados, observa-se que os ensaios que apresentam melhor DTP são os ensaios E30 e E32, pois apresentam maior quantidade de partículas do mesmo tamanho e por conseguinte uma menor variedade de tamanhos de partículas, pelo que o empacotamento destas ocupará menor volume e consequentemente uma maior densidade aparente. Contrariamente, o ensaio 31 apresenta um maior volume de partículas com diferentes tamanhos levando a uma densidade aparente menor, uma vez que o volume ocupado pelas mesmas será maior. Assim, confirma-se o esperado, quanto maior a proximidade de uma DTP monodispersa, maior será a densidade aparente do polímero.

Como tal, pode-se afirmar que quanto mais monodispersa for a DTP melhor será o empacotamento destas e portanto maior densidade aparente terão, conclusão esta reforçada com os resultados obtidos e apresentados na Figura 10.9 e Tabela 10.6.

Infelizmente não se conseguiu atingir o estado estacionário, no que concerne à DTP, e portanto a densidade aparente será directamente afectada, não nos permitindo estabelecer um valor específico para este parâmetro.

10.4 Quantificação de comonomeros vinílicos

No estudo da quantificação de comonomeros vinílicos utilizando como composto modelo o AI, estudou-se primeiramente a influência das variáveis de controlo sobre o branco e só posteriormente se estudou a influência destas mesmas variáveis sobre a amostra. Nesta análise o ponto crítico é o facto de tanto o bromo como o iodo solubilizarem muito facilmente, podendo, a qualquer descuido, existir uma fuga no sistema, perdendo-se o bromo e consequentemente levando a um erro posterior na análise dos resultados.

Tal como qualquer técnica quantitativa, as reacções que ocorrem, são convencionalmente irreversíveis de forma a garantir a formação do produto de interesse.

Assumiui-se que o tempo da reacção 7.3 já se encontrava optimizado, uma vez que se deu continuidade a um estudo já iniciado na FISYPE, não sendo, portanto, este efeito estudado novamente.

Como tal, apresenta-se de seguida a influência das variáveis de controlo sobre o branco.

- **Branco**

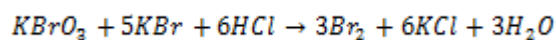
Começou por variar-se os tempos de cada reacção, bem como o tempo de permanência no banho de gelo. Convencionalmente, para as titulações, são válidos valores que tenham uma variação até 0,1 ml de titulante e será com base neste valor que os resultados serão de seguida analisados.

O tempo de residência de cada amostra de branco, no banho de gelo, foi a primeira variável de controlo estudada. Verificou-se que o branco não apresenta uma variação significativa de título usado, pelo que este tempo não tem influência no resultado final (ver tabela 10.7).

Tabela 10.7 – Influência do tempo de gelo na titulação do branco.

Tempo de permanência no banho de gelo (min)	Titulação do Branco (ml)
15	31,55
25	31,53
35	31,50

Tendo-se verificado que o tempo de permanência no banho de gelo não tem influência nos resultados, fixou-se portanto esta variável, optando-se por usar o tempo mais reduzido, de 15 minutos, e procedeu-se para a variação de uma outra variável de controlo: o tempo da reacção 7.1.



Reacção 10.1

Na tabela 10.8 encontram-se tabelados os resultados da titulação com tiosulfato de sódio, para o branco.

Tabela 10.8 – Influência do tempo da reacção na titulação do branco.

Tempo da reacção (min)	Título para o branco (ml)
10	31,44
20	31,42
30	31,50
40	31,49

Esta variação é facilmente detectada graficamente,

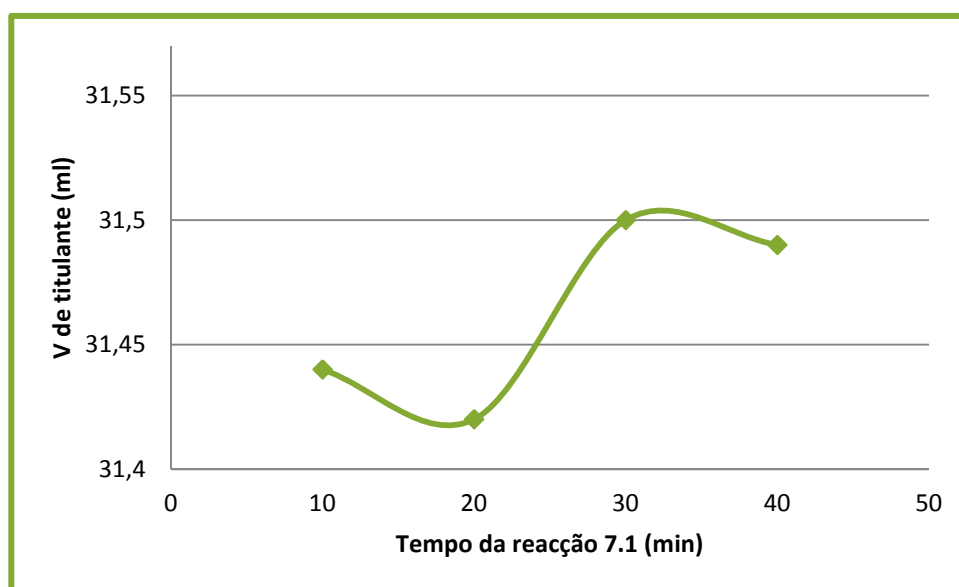


Figura 10.10 – Influência do tempo na reacção no volume de título necessário.

Com a variação do tempo da reacção 7.1 pode-se verificar que a variação observada na quantidade de titulante necessária, está coberta pelo erro do método. Portanto, optou-se por usar um tempo de 30 minutos de espera, para a reacção 7.1 uma vez que apresentou uma maior quantidade de titulante, demonstrando que maior quantidade de bromo foi convertido a iodo.

- **Amostra de comonomero vinílico**

As amostras de comonomero vinílico (ou S) corresponderam à adição de Al à solução em estudo. A quantidade de Al adicionada designa-se por toma. Foi então feito um estudo que evidenciasse que toma acarretaria menor erro associado. Assim fizeram-se tomas desde 1 ml até 5 ml e verificou-se que erro estava associado a cada toma.

Fez-se em simultâneo o estudo das condições de armazenagem das amostras S para se verificar até que ponto as propriedades deste seriam afectadas pelas condições externas de armazenamento.

Para este primeiro estudo os tempos de espera, para o Branco e para a amostra S, estão presentes na tabela 10.9.

Tabela 10.9 – Estabelecimento das condições operatórias.

Condições Operatórias		
	Branco	Amostra
Toma (ml)	25	Varia
Tempo da reacção 7.1 (min)	30	30
Tempo de banho de gelo (min)	15	15
Tempo da reacção 7.3 (min)	15	15

Variando então a toma de Amostra S para frascos armazenados em condições diferentes (um frasco fechado e outro sempre aberto), obtiveram-se os seguintes resultados:

Tabela 10.10 – Estudo da influência das condições de armazenamento dos reagentes e da toma, no erro de cada titulação.

Frasco	Toma (ml)	Título de branco (ml)	Título da solução (ml)	% Teórico	% Real	% Erro
Aberto	1	31,62	21,65	12	11,76	2,02
Fechado	1	31,62	21,63	12	11,78	1,82
Aberto	2	31,33	8,07	12	13,75	14,58
Fechado	2	31,33	11,44	12	11,76	2,02
Aberto	3	31,33	5,46	12	10,20	15,04
Fechado	3	31,33	3,07	12	11,14	7,19
Aberto	4	31,33	0,55	12	9,10	24,19
Fechado	4	31,33	1,42	12	8,84	26,33
Aberto	5	31,55	0,22	12	7,40	38,34
Fechado	5	31,55	0,82	12	7,26	39,52

Representando graficamente,

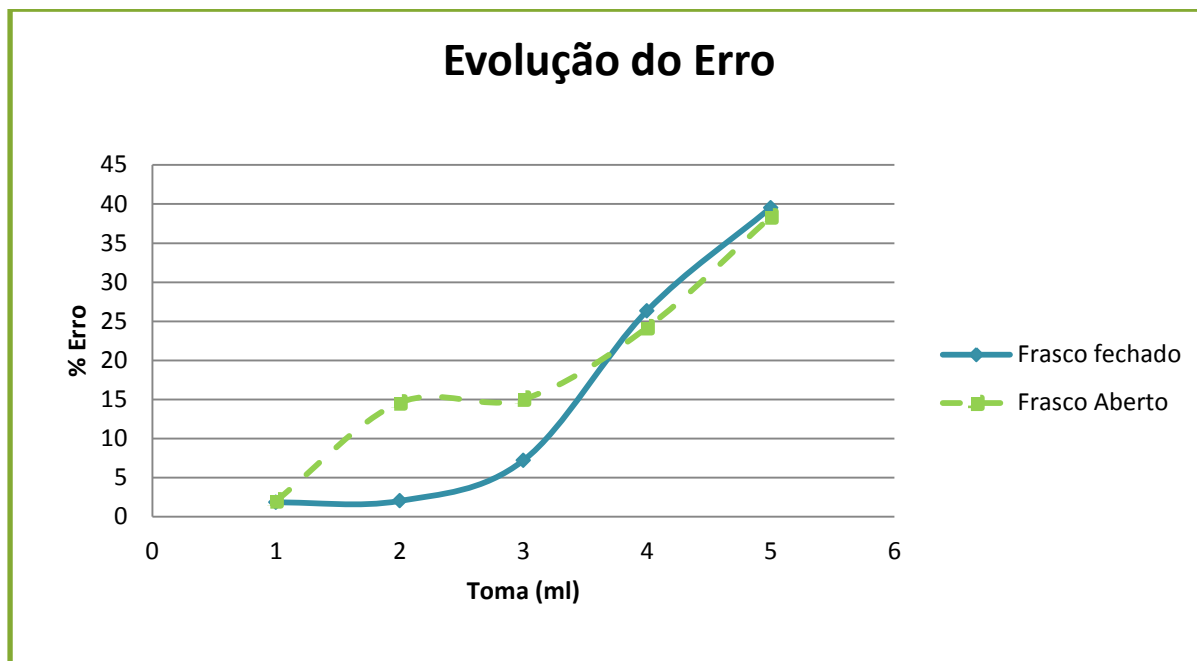


Figura 10.11 – Influência da toma e das condições de armazenamento dos reagentes, no erro associado à titulação.

Primeiramente há que evidenciar que o frasco aberto apresenta um erro muito superior ao erro associado ao frasco fechado para tomas de amostra iguais e inferiores a 3 ml (*cf.* Figura 10.11). Esta tendência foi depois invertida, apesar de ligeira, para volumes de toma iguais e superiores a 4 ml. Daqui se conclui que as condições de armazenamento da amostra têm uma grande influência nas suas propriedades e que será recomendado que este seja devidamente tapado num frasco correctamente identificado e a uma temperatura controlada de 25°C. É igualmente observado que, quanto maior a toma, muito maior será o erro associado. Portanto, a toma de Amostra que acarreta menor erro associado é a do frasco fechado e de 1 ml e deverá ser esta a toma adequada.

Para os resultados seguintes considerou-se o frasco fechado e uma toma de 1 ml de amostra. Nestas condições, variou-se o tempo de permanência no banho de gelo e obtiveram-se os resultados presentes na tabela 10.11.

Tabela 10.11 – Influência do tempo de gelo no erro associado à titulação da amostra.

Tempo de gelo (min)	Título para Branco (ml)	Título para Amostra (ml)	% Teórica	% Real	% Erro
15	31,55	21,81	12	11,50	4,16
25	31,55	21,29	12	12,11	0,96
35	31,55	21,71	12	11,62	3,17

Representando graficamente,



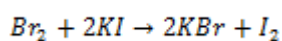
Figura 10.12 – Representação gráfica da influência do tempo de permanência no banho de gelo no erro associado à titulação da amostra.

Verifica-se que o tempo óptimo, para o qual a amostra deve permanecer no banho de gelo, é de 25 minutos (cf. Figura 10.12). Este tempo de gelo permite-nos obter um erro de aproximadamente 1%, tornando-se muito vantajoso. As soluções são sujeitas a um banho de gelo para minimizar as perdas de bromo por volatilização, de forma que ao adicionar a solução de iodeto de potássio, a quantidade máxima de bromo, que não reagiu com o Al, reaja formando iodo.

O comportamento, observado segundo o Figura 10.12, pode ser explicado desde factores como a temperatura de operação e do banho de gelo até mesmo ao próprio procedimento laboratorial pois uma variação da quantidade de titulante indicia que poderá ter existido fugas de bromo, do sistema.

Pequenos procedimentos como o tapar o frasco bem como a adição de iodeto de potássio influencia muito os resultados pois o bromo, sendo um composto muito volátil, facilmente escapa do sistema.

A diminuição do erro até aos 25 minutos indica-nos também que a este tempo, maior quantidade de bromo se encontra ligado ao Al, estando menos quantidade em solução, uma vez que foi necessário menor volume de titulante.



Reacção 10.2

Considerou-se um tempo de residência no banho de gelo de 25 minutos, e varou-se o tempo de espera da reacção 7.1, entre 10 a 40 minutos e obtiveram-se os seguintes resultados e respectiva representação gráfica, abaixo apresentados.

Tabela 10.12 – Influência do tempo da reacção 7.1 no erro associado à titulação.

Tempo de espera (min)	Branco (ml)	Solução (ml)	% Teórica	% Real	% Erro
10	31,55	22,40	12	10,80	9,96
20	31,55	21,57	12	11,78	1,80
30	31,55	21,29	12	12,11	0,96
40	31,55	21,38	12	12,01	0,07

Representando graficamente,

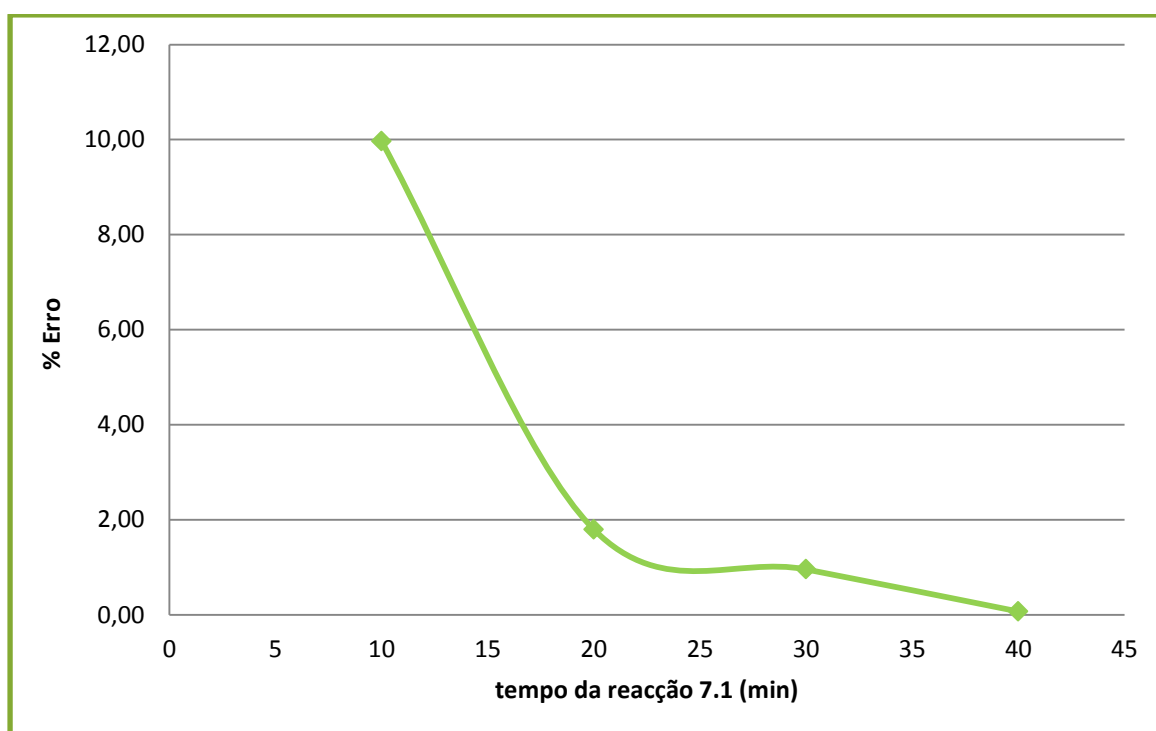


Figura 10.13 – Representação gráfica da influência do tempo da reacção 7.1 no erro associado à titulação.

Com o aumento do tempo da reacção 7.1 o erro diminui consideravelmente de 9,96% para 0,07%, de 10 para 40 minutos, respectivamente. Este acontecimento deve-se ao facto da reacção se tornar mais completa com o aumento do tempo, pelo que seria aconselhável um tempo de espera de pelo menos 40 minutos, para que a primeira reacção ocorresse por completo e formasse a maior quantidade de bromo possível, para que a maior quantidade deste reaja com o Al.

Tendo como base os resultados obtidos, seria aconselhável que este teste fosse realizado respeitando as variáveis de controlo descritas na Tabela 10.13:

Tabela 10.13 – Tempos óptimos de operação do teste.

	Branco	Amostra
Toma de Al (ml)	0	1
Tempo da reacção 7.1 (min)	40	40
Tempo de banho de gelo (min)	25	25
Tempo da reacção 7.3 (min)	15	15

Apesar de se ter verificado que os tempos de espera não tinham qualquer influência no Branco, é conveniente que este sofra o mesmo procedimento que a solução de Al para que os resultados sejam comparáveis.

Após realizados estes testes, fizeram-se vários ensaios, respeitando todas as variáveis de controlo aconselhadas.

Inesperadamente não se conseguiram tão bons resultados como os anteriores, havendo uma variação do erro associado, algo acentuada (*cf.* Tabela 10.14 e Figura 10.14).

Tabela 10.14 – Erro associada à titulação usando as condições de tempos óptimos de operação

Branco (ml)	Amostra (ml)	% Teórica	% Real	% Erro
31,60	21,88	12	11,48	4,36
31,60	21,75	12	11,63	3,08
31,65	21,88	12	11,54	3,86
31,65	21,75	12	11,69	2,58
31,58	21,44	12	11,97	0,22
31,66	21,63	12	11,84	1,31
31,71	21,53	12	12,02	0,17
31,41	21,59	12	11,60	3,37
31,59	21,56	12	11,84	1,31
31,68	21,69	12	11,80	1,70
31,62	21,75	12	11,65	2,88

Representou-se graficamente estes resultados de forma a tornar a análise de resultados mais perceptível (*cf.* Figura 10.14).

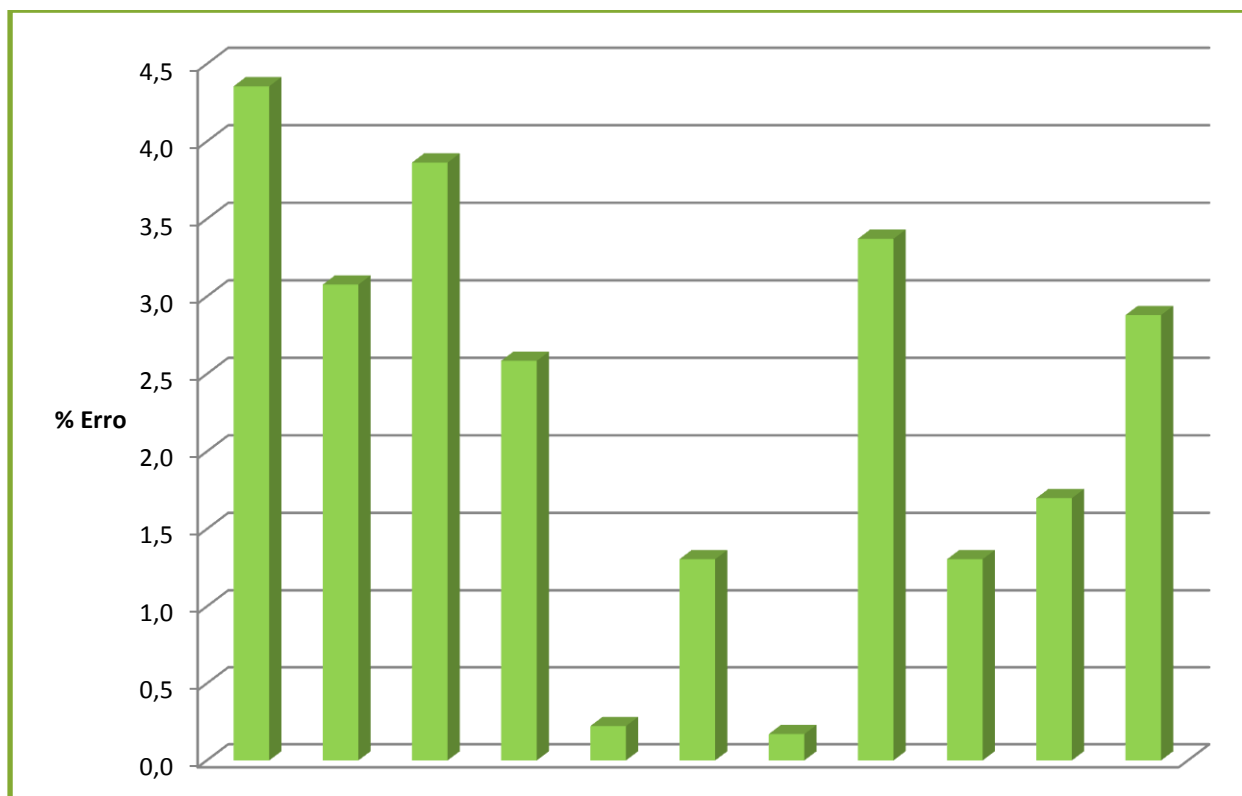


Figura 10.14 – Variação do erro associado a cada resultado, para as mesmas condições de operação.

Para as mesmas condições e considerando os tempos óptimos, verificou-se uma variação considerável do erro associado, variando este de 0,17 a 4,36%.

Uma variação tão grande não era esperada, pois os resultados obtidos anteriormente nos testes foram todos com erros inferiores a 1%.

Para estes novos resultados foram preparadas novas soluções de bromato de potássio (KBrO_3) e brometo de potássio (KBr), bem como de iodeto de potássio (KI), o que, possivelmente poderá ter influenciado os resultados, uma vez que estas soluções não foram armazenadas em condições específicas e possivelmente o seu armazenamento afecta os resultados obtidos.

O armazenamento das soluções que contêm bromo deve ser em frascos escuros, ou num local escuro, e ainda a baixas temperaturas, uma vez que nestas condições o deterioramento do bromo é significativamente retardado (Friedkin, 1945). Este procedimento não foi seguido e possivelmente explica, em parte, os resultados obtidos na Tabela 10.14 e Figura 10.14.

Assim, e tendo em conta que as soluções foram preparadas em frascos de 500 ml, estas foram usadas cerca de 4 ou 5 dias e portanto terão eventualmente sofrido alguma deterioração.

Analogamente ao cuidado de armazenamento das soluções de bromo, também a solução de iodeto de potássio sofre a dissociação por parte do iodo, que possivelmente também influenciará os resultados obtidos.

Além disso, o estudo das variáveis de controlo foi realizado em condições de temperatura muito diferentes das condições a que os ensaios, presentes na Tabela 10.14, foram realizados, devido à

paragem da fábrica que impossibilita o controlo da temperatura no laboratório, chegando esta a atingir temperaturas de 30°C.

Por último há que frisar a adversidade do método, uma vez que estamos a trabalhar com compostos que solubilizam muito facilmente e que rapidamente escapam do sistema levando a erros muito grandes e à discrepância dos resultados finais.

10.5 Porosidade

10.5.1 Picnometria de hélio

Na Tabela 10.15 constam os resultados obtidos por picnometria de hélio, para duas amostras com porosidade distinta sem que as fibras sofressem qualquer tratamento. Para estas amostras tentou-se manter a massa como um factor constante para ambas as amostras. As amostras foram torcidas e colocadas no porta-amostras do picnómetro.

Seria de esperar que a amostra com maior porosidade (CL46B3.3) tivesse um maior volume, pois seria menos densa. No entanto não é isto que se verifica, podendo significar que este método pode não ser adequado para validar a porosidade, que as fibras contenham água ou que as fibras analisadas não apresentem a porosidade que se pensa.

Tabela 10.15 – Resultados obtidos por picnometria de hélio, sem secagem da fibra.

Amostra CL11B3.3				Amostra CL46B3.3		
Massa = 3,2881 g				Massa = 3,2880 g		
	V (cm ³)	ρ (g/cm ³)	σ		ρ (g/cm ³)	σ
	2,72	1,21	0,0001	2,72	1,21	0,0003
	2,73	1,21	0,0004	2,72	1,21	0,0004
	2,73	1,21	0,0000	2,72	1,21	0,0004
	2,73	1,21	0,0001	2,73	1,21	0,0005
	2,73	1,20	0,0001	2,73	1,21	0,0004
	2,73	1,20	0,0002	2,73	1,21	0,0001
	2,74	1,20	0,0045	2,73	1,20	0,0007
	2,73	1,20	0,0004	2,73	1,20	0,0001
	2,73	1,20	0,0002	2,73	1,20	0,0001
Média	2,73	1,20	0,0007	2,73	1,21	0,0003
% Porosidade	0,38			0,43		

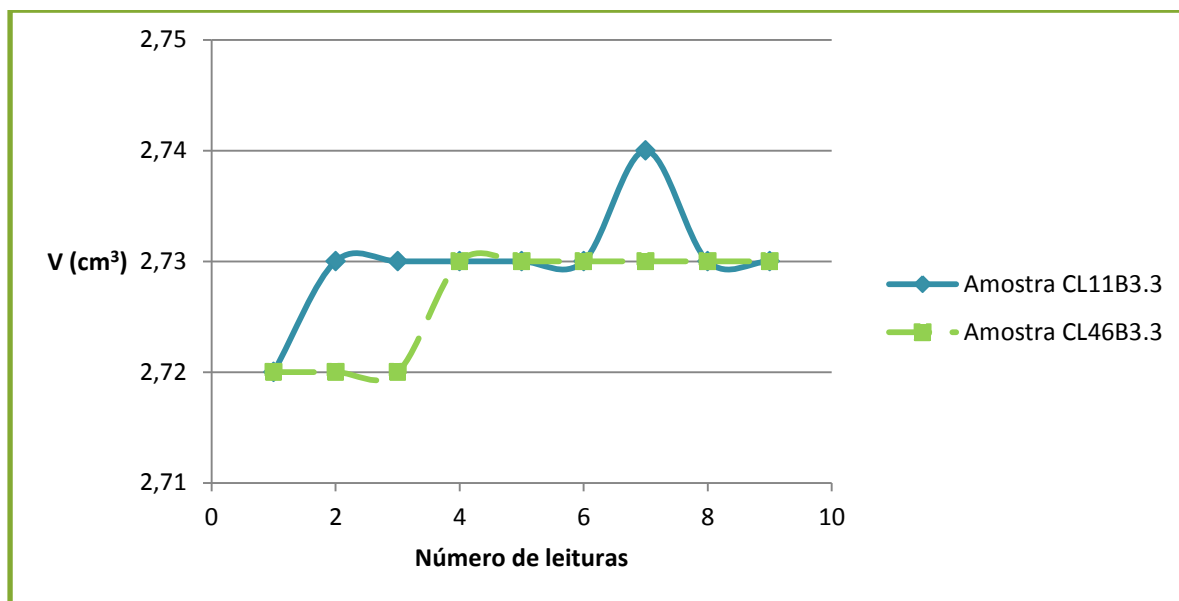


Figura 10.15 – Volume determinado pelo picnómetro, para duas amostras de fibra com propriedades físicas distintas.

Para análise dos resultados obtidos considerou-se uma incerteza de 0,05. Como se pode verificar na Tabela 10.15 e Figura 10.15, comparando a variação dos volumes, entre as duas amostras, esta praticamente não é detectada pelo picnómetro, sendo que ambas as amostras apresentam praticamente o mesmo volume. Verifica-se igualmente que ambas as amostras, apesar de porosidade distinta, tendem para o mesmo volume ocupado. A porosidade foi calculada e reforçou os resultados obtidos, ou seja, para ambas as amostras a porosidade é muito próxima, não sendo o esperado (cf. Tabela 10.15). Esta análise não nos permitiu concluir acerca da porosidade da fibra de PAN.

De forma a contornar o problema anterior, as mesmas amostras sofreram um tratamento de secagem, primeiramente, durante 15 minutos (ver tabela 10.16), e de seguida durante 30 minutos para posterior análise (ver tabela 10.17).

Tabela 10.16 – Cálculo da porosidade, por picnometria de hélio, com secagem da fibra durante 15 minutos.

	Amostra CL11 B3.3			Amostra CL46 B3.3		
	Massa = 4,05 g			Massa = 4,05 g		
	V (cm ³)	ρ (g/cm ³)	σ	V (cm ³)	ρ (g/cm ³)	σ
	3,39	1,19	0,0005	3,41	1,19	0,0001
	3,40	1,19	0,0001	3,41	1,19	0,0003
	3,40	1,19	0,0004	3,41	1,19	0,0001
	3,40	1,19	0,0006	3,41	1,19	0,0001
	3,40	1,19	0,0002	3,41	1,19	0,0001
	3,40	1,19	0,0002	3,41	1,19	0,0005
Média	3,40	1,19	0,0003	3,41	1,19	0,0002
Porosidade (%)	0,68			1,05		

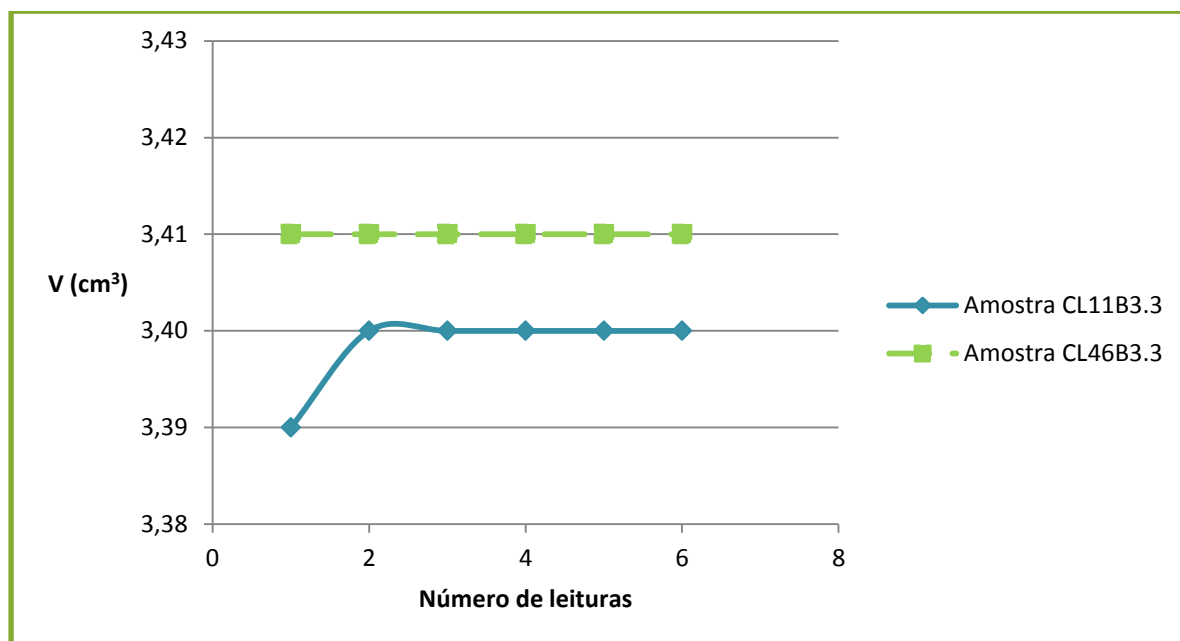


Figura 10.16 – Volume determinado, para 15 minutos de secagem de duas amostras de fibras com diferentes propriedades de porosidade.

Na Figura 10.16 verifica-se que ambas as amostras tendem para valores muito próximos de volume. Apesar de, quando calculada a porosidade, esta ser diferente para cada amostra, não se considera que esta diferença seja significativa.

Estes resultados mais uma vez não nos permitem concluir acerca da porosidade da fibra e como tal variou-se novamente o tempo de secagem, adicionando-se mais 15 minutos a esta etapa de tratamento, para verificar se a redução de humidade na amostra permite uma maior sensibilidade do método para a determinação da porosidade.

Tabela 10.17 – Cálculo da porosidade, por picnometria de hélio, com secagem da fibra durante 30 minutos.

	Amostra CL11 B3,3			Amostra CL46 B3,3		
	Massa = 4,03 g			Massa = 4,04 g		
	V	ρ	σ	V	ρ	σ
	3,40	1,19	0,0002	3,40	1,19	0,0007
	3,41	1,18	0,0000	3,40	1,19	0,0004
	3,41	1,18	0,0001	3,40	1,19	0,0001
	3,41	1,18	0,0001	3,40	1,19	0,0006
	3,41	1,18	0,0003	3,40	1,19	0,0004
	3,41	1,18	0,0001	3,40	1,19	0,0001
Média	3,41	1,18	0,0001	3,40	1,19	0,0004
Porosidade (%)	1,39			0,99		

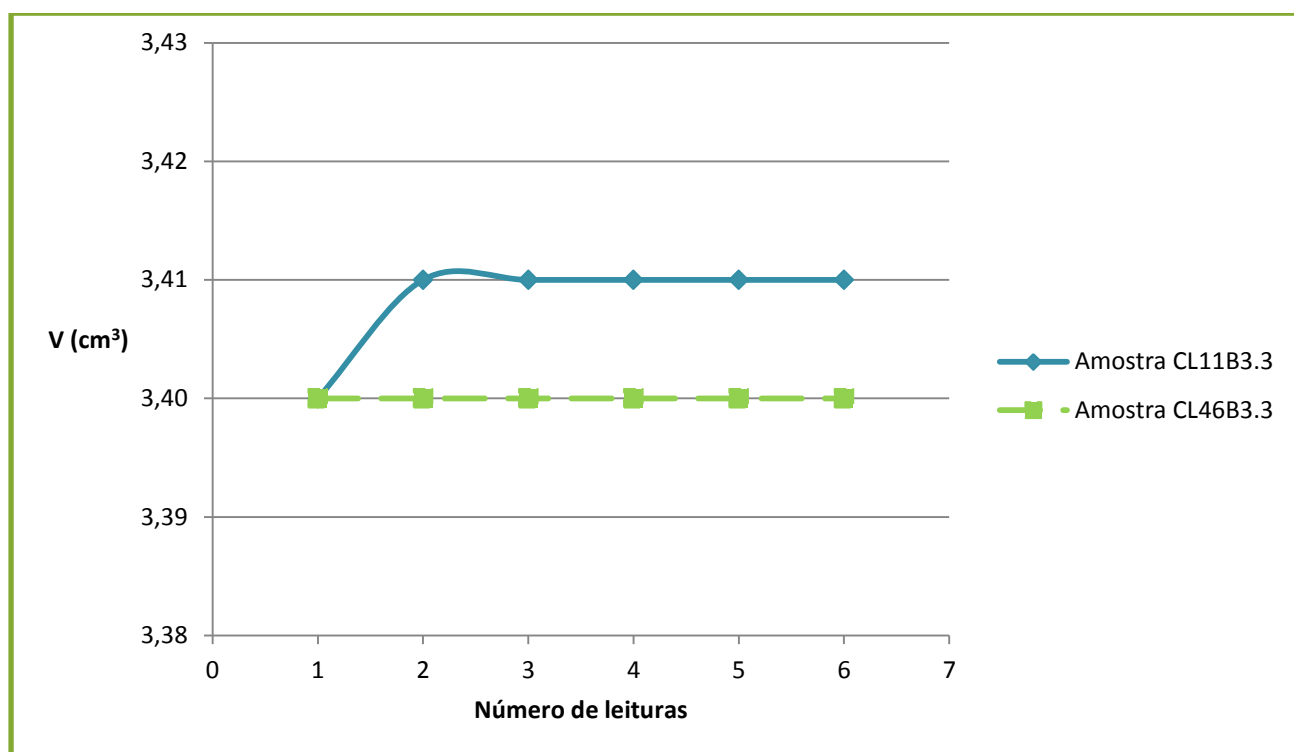


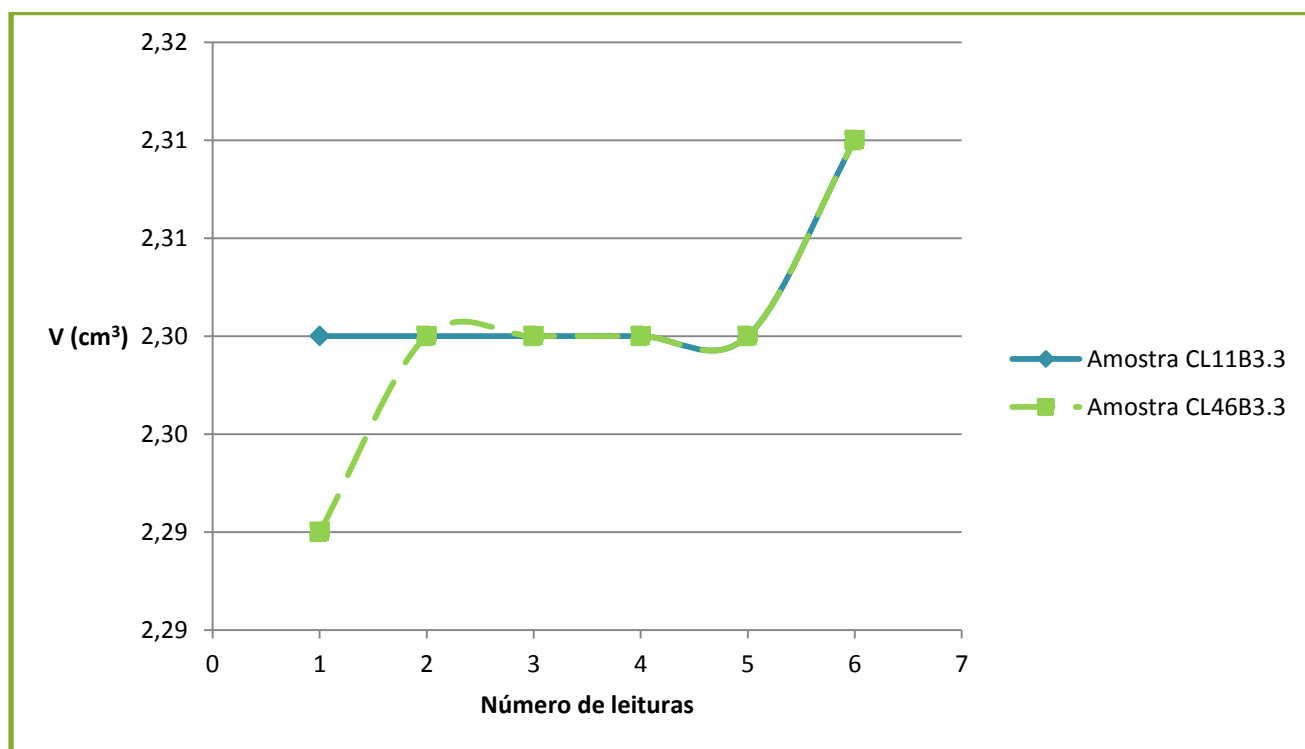
Figura 10.17 – Volume determinado para 30 minutos de secagem de ambas as amostras.

Analogamente aos resultados anteriormente obtidos, também para um tempo de secagem de 30 minutos, a porosidade da fibra não é fiável pois além de não variar muito de uma amostra para outra repara-se que a amostra CL46 B3.3 diminui a sua porosidade, o que não seria de esperar uma vez que esta última análise permite a evaporação de toda a água que eventualmente estivesse retida na fibra e portanto seria espectável que esta aumentasse o valor da porosidade e não o contrario como acontece. Além disso um outro resultado que se encontra fora das expectativas é a porosidade calculada quando ambas as fibras são secas durante 30 minutos, pois a porosidade da amostra CL46B3.3 deveria ser superior à amostra CL11B3.3, o que não acontece.

De forma a eliminar todos os possíveis factores que condicionam a leitura feita pelo equipamento, a fibra foi cortada em pequenos filamentos (de aproximadamente 5 mm) e seca durante 30 minutos (ver tabela 10.18).

Tabela 10.18 – Cálculo da porosidade, por picnometria de hélio, com secagem de 30 minutos e corte da fibra.

	Amostra C L11 B3.3			Amostra C L46 B3.3		
	Massa = 2,73 g			Massa = 2,74 g		
	V	ρ	σ	V	ρ	σ
	2,30	1,18	0,0007	2,29	1,20	0,0007
	2,30	1,19	0,0009	2,30	1,19	0,0001
	2,30	1,19	0,0006	2,30	1,19	0,0002
	2,30	1,19	0,0006	2,30	1,19	0,0006
	2,30	1,18	0,0002	2,30	1,19	0,0005
	2,31	1,18	0,0008	2,31	1,19	0,0005
Média	2,30	1,19	0,0006	2,30	1,19	0,0004
Porosidade (%)	1,24			0,70		

**Figura 10.18 – Volume obtido por picnometria de hélio, para duas amostras com diferentes propriedades, secas durante 30 minutos e cortadas.**

Novamente, volta-se a observar que os resultados não são coerentes, uma vez que se parte do princípio que a fibra C L11 B3.3 não possuiria praticamente porosidade quando comparada com a fibra C L46 B3.3. Os resultados obtidos por picnometria de hélio contradizem novamente o esperado (cf. Tabela 10.18).

Pela Figura 10.18 verifica-se que as fibras tendem para o mesmo volume e portanto não são detectadas quaisquer diferenças que possam representar a porosidade.

Assim, persistindo as mesmas anomalias, concluiu-se que o método não tem sensibilidade suficiente para caracterizar a porosidade da fibra, pois seria espectável, pelo menos, a mesma porosidade para ambas as fibras, o que não se verificou.

Uma forma de controlar os resultados medidos pelo equipamento é verificando a densidade do material pois é uma característica física estabelecida para a fibra de PAN. A densidade da fibra produzida na FISIPÉ é de $1,19 \text{ g cm}^{-3}$ e este valor confirma-se pelos resultados obtidos, observando-se uma ligeira diminuição de densidade na fibra CL11B3.3 (tabela 10.17), possivelmente devido à volatilização da água, mas ainda assim, encontra-se no intervalo da literatura, o que nos indica que o equipamento se encontra em perfeito funcionamento. No entanto, o método não é sensível para análise do parâmetro pretendido.

10.5.2 Porosimetria de mercúrio

Para cada ensaio, obtiveram-se os respectivos relatórios fornecidos pelo equipamento, onde se pode observar as curvas de intrusão e extrusão do mercúrio.

A informação mais relevante para o estudo da porosidade das fibras de PAN encontra-se na Tabela 10.19. Para cada resultado foi calculado o erro relativo ao valor médio da grandeza medida de forma a validar os resultados.

Tabela 10.19 – Resumo da informação fornecida pelo equipamento, para análise da porosidade.

Amostra	Ensaio	Massa fibra (g)	Área total de poro (m^2/g)	Erro relativo (%)	Porosidade (%)	Erro relativo (%)
L11-C234	224-L11-C234	0,148	0,281	1,29	79,03	0,33
	225-L11-C234	0,149	0,284	0,23	82,13	4,26
	226-L11-C234	0,146	0,289	1,52	75,16	4,59
	Média		0,285		78,77	
L11-C007	234-L11-C007	0,151	0,247	8,52	69,69	5,65
	236-L11-C007	0,153	0,279	3,33	77,16	4,48
	237-L11-C007	0,154	0,271	0,37	70,04	5,17
	238-L11-C007	0,244	0,283	4,81	78,53	6,33
	Média		0,270		73,86	

O erro relativo normalmente aceite pela maioria das técnicas é de 10% e, portanto, seria conveniente que os erros calculados na Tabela 10.19 não excedessem o erro relativo admitido, o que se verifica e portanto os resultados obtidos pelo equipamento são credíveis.

Pode também verificar-se que não existe uma variação significativa da área total de poros e da porosidade, para cada ensaio. Assim, representou-se um dos ensaios para cada amostra, no qual se representam as curvas de intrusão e extrusão em função da pressão exercida.

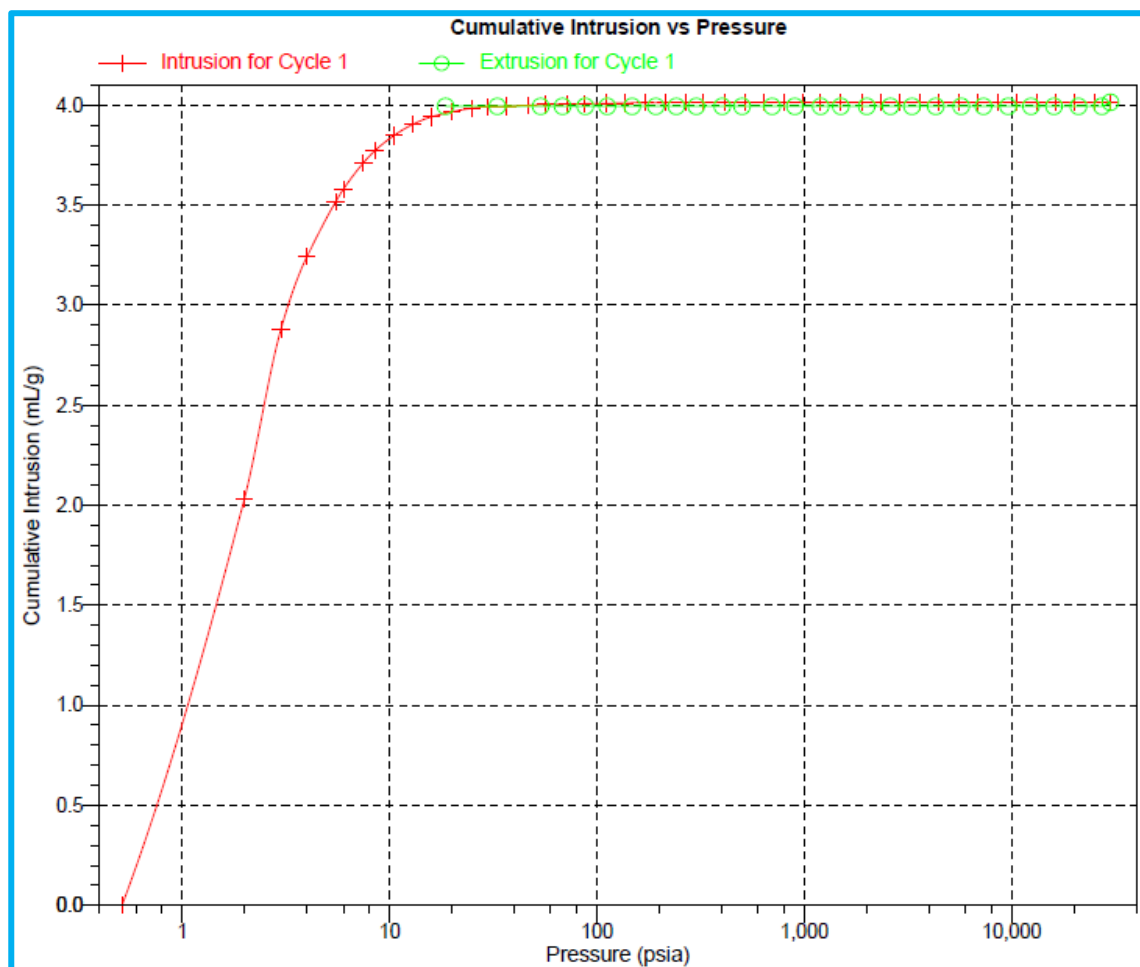


Figura 10.19 – Representação gráfica das curvas de intrusão e extrusão de mercúrio, para a amostra L11-C234, ensaio 224.

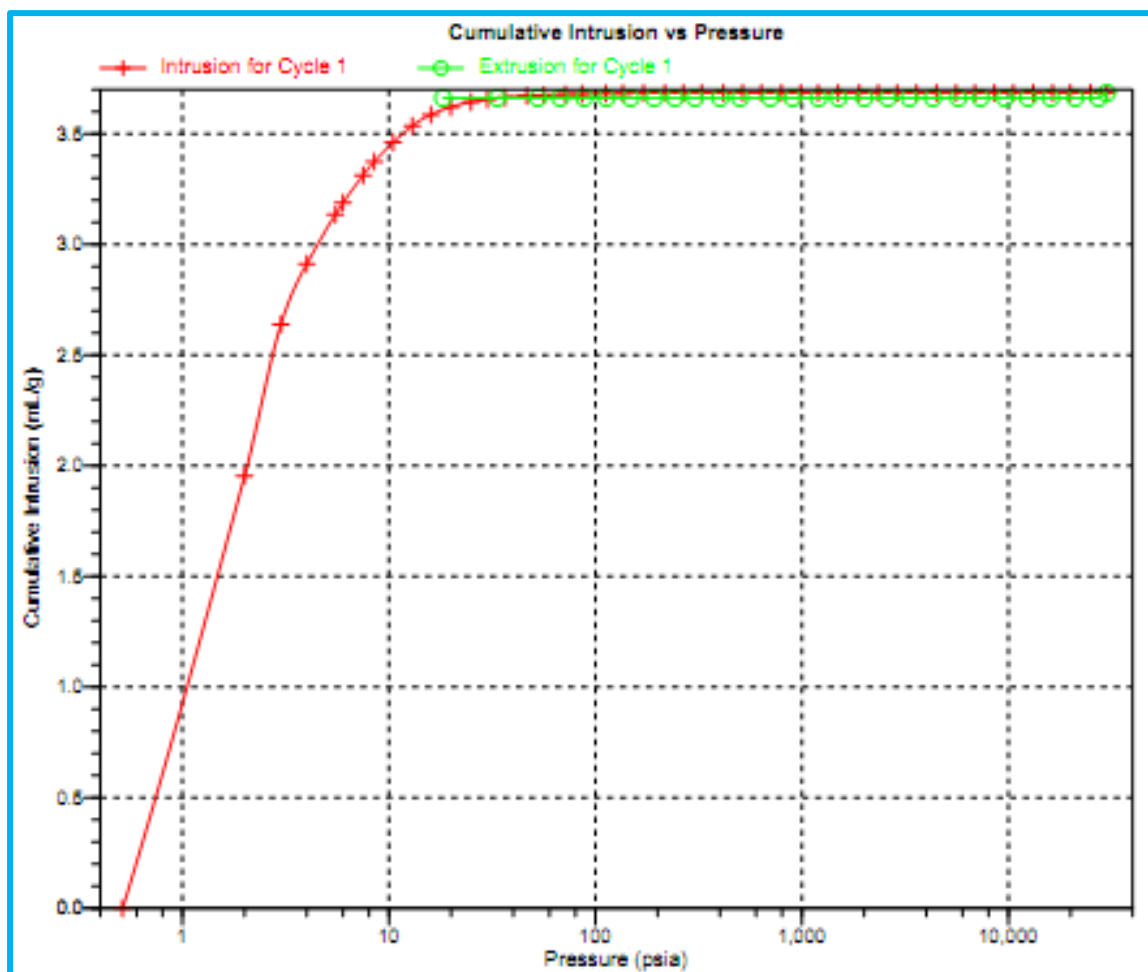


Figura 10.20 – Representação gráfica das curvas de intrusão e extrusão de mercúrio, para a amostra L11-C007, ensaio 236.

Como se verifica pela representação gráfica das Figuras 10.19 e 10.20, ambas as amostras têm o mesmo comportamento. Por observação das curvas de intrusão verifica-se que esta não segue o comportamento típico das curvas de intrusão, uma vez que não se destacam as regiões I, II e III. Para além desta anomalia, verifica-se ainda que ao se atingirem pressões mais elevadas atinge-se um patamar, não existindo qualquer intrusão de mercúrio, levando-nos a concluir que o mercúrio não penetra os poros da fibra, não apresentando, portanto, a existência de macroporos.

Como descrito no capítulo 9.5, existe uma primeira etapa na análise da porosimetria de mercúrio, a qual se destina ao enchimento do porta-amostras com mercúrio. Portanto, o aumento de intrusão de mercúrio, a pressões baixas, corresponde ao preenchimento dos espaçamentos entre filamentos.

Para que estivesse representada a intrusão de mercúrio nos poros da fibra seria necessário que se verificasse um aumento do declive da curva de intrusão, a pressões mais elevadas (intervalo onde se observa o patamar), o que não se verifica. Pode-se, portanto, concluir que não existem macroporos nas fibras analisadas.

A curva de intrusão para a amostra L11-C007 é análoga à da amostra L11-C234, pelo que se admitem as mesmas conclusões retiradas para a esta última.

Pelos resultados já apresentados, seria de esperar que as fibras mantivessem o seu aspecto prévio à intrusão, pois comprova que o mercúrio não ficou retido nos poros da fibra. Quando uma amostra apresenta macroporos e o mercúrio os penetra, a amostra altera a sua coloração para a cor do mercúrio (cinzenta).

Assim, para sustentar os resultados anteriores, as amostras foram fotografadas no fim do ensaio a baixas pressões e no fim do ensaio total (cf. Figura 10.21 e Figura 10.22).



Figura 10.21 – Ensaio a baixas pressões, com a fibra no interior do porta-amostras.

A figura 10.21 ilustra o porta-amostras na fase de baixas-pressões, que tem por objectivo, apenas encher o porta-amostras com mercúrio.



Figura 10.22 – Porta-amostras, com a fibra no seu interior, no final do ensaio.

Além dos resultados obtidos pelas curvas de intrusão e extrusão de mercúrio, os resultados são ainda comprovados pelo aspecto das amostras de fibra no fim do ensaio (Figura 10.22), que não se encontravam cinzentas. Constatando-se que as fibras não terão macroporos, podendo afirmar-se que o mercúrio apenas permaneceu entre os filamentos.

10.5.3 Adsorção de azoto

A análise da porosidade da fibra não ficaria completa caso não se verificasse a presença de microporos, para tal, recorreu-se à adsorção de azoto para se poder inferir quanto à presença/ausência de meso e microporos.

Analogamente à análise por porosimetria de mercúrio foi de igual forma obtido um relatório completo pela análise recorrendo a adsorção de azoto.

Representando graficamente as curvas de adsorção/dessorção em função da pressão:

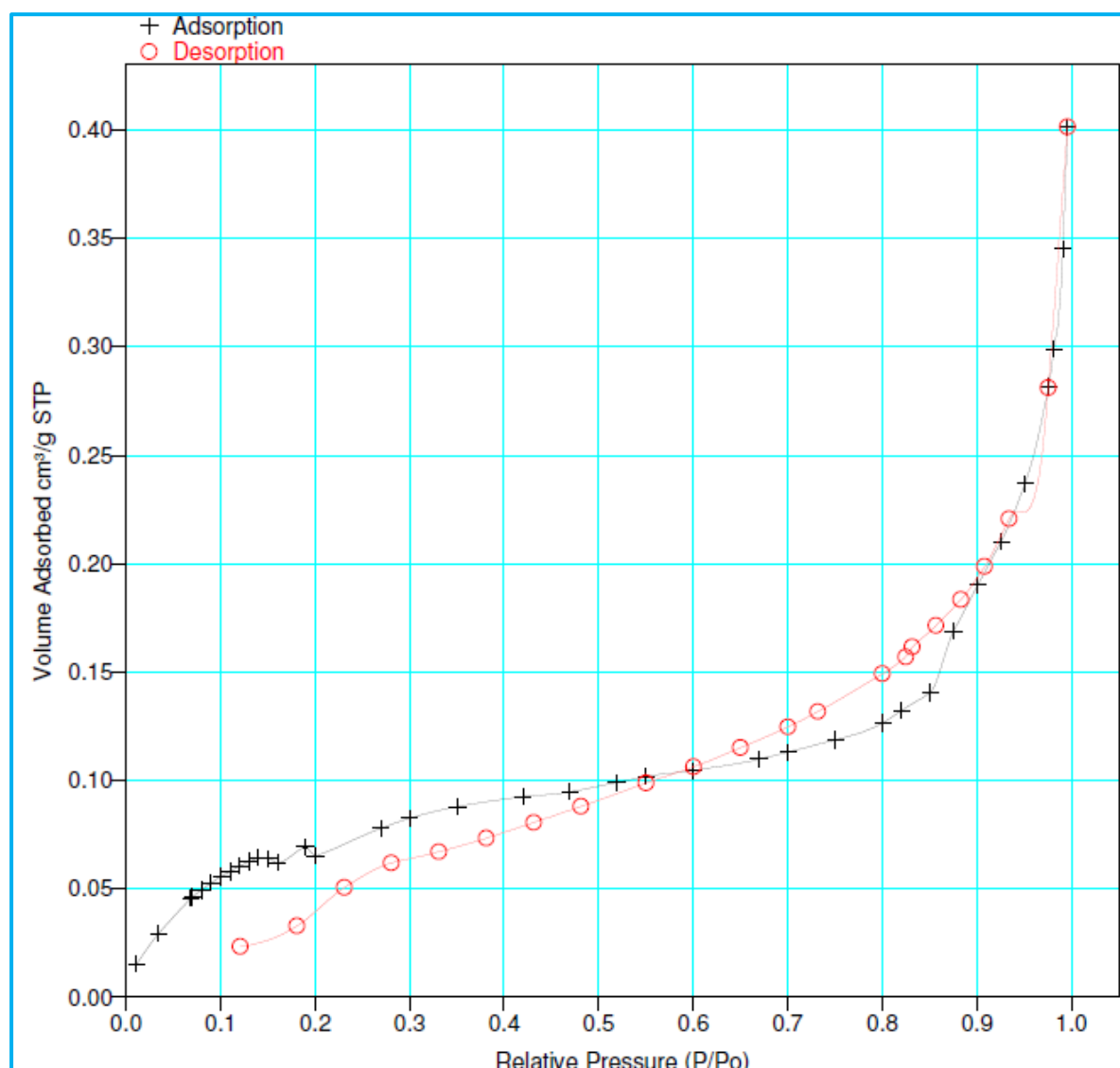


Figura 10.23 – Representação gráfica das curvas de adsorção e dessorção de azoto, para a amostra L11-C234, ensaio 224.

Pela observação da Figura 10.23, verifica-se uma isotérmica de adsorção do Tipo II, que é característica de estruturas constituídas por macroporos, ou seja, indica que a amostra analisada não apresenta nem micro nem mesoporos.

A existência de histerese é um fenómeno característico quando as pressões de saturação são diferentes para a condensação e evaporação no interior dos poros, levando a que as isotérmicas de adsorção e dessorção não coincidam. No caso em estudo tal fenómeno não se verifica, reforçando a ideia de inexistência de poros abertos.

11. Conclusões

No início deste trabalho foram delineados diversos objectivos propostos para a caracterização, tanto do polímero como da fibra produzida, através de diferentes técnicas.

Relativamente à necessidade de alterar os viscosímetros actualmente usados por outros mais precisos, procurou-se validar a possibilidade de substituição dos viscosímetros já existentes por viscosímetros de Ubbelohde.

Concluiu-se que é possível substituir o equipamento de medição de *NSP*, uma vez que foi comprovada a existência de uma relação linear entre os dois viscosímetros estudados. Constatando-se mesmo que os limites de especificação não sofriam uma alteração significativa.

Apesar de esta variação não ser muito significativa pode-se, no entanto, considerar o novo limite de especificação proposto quando se utilizam viscosímetros de Ubbelohde de 0,180 – 0,185.

Finalmente, as massas moleculares médias em número e em massa obtidos através de viscosímetros de Ubbelohde demonstram que o polímero apresenta uma massa molecular viável ao seu processo de polimerização, uma vez que se encontra dentro dos valores presentes na bibliografia. Bem como a polidispersão que se encontra dentro das expectativas por ser próxima de 1.

Com a tentativa de alargar o seu mercado de consumo, foi proposto o estudo granulométrico em simultâneo com a análise da densidade aparente de um novo polímero desenvolvido pela FISPE, de forma a tornar possível e viável, a sua produção a nível industrial, bem como o conhecimento das suas propriedades de armazenagem, de forma a verificar de que forma a sua produção não acarretaria eventuais substituições de equipamentos industriais.

A nível da produção, efectuou-se um estudo da variação do tamanho médio de partículas ao longo da reacção de polimerização. Com este estudo, conclui-se o tempo de polimerização, usado para análise dos resultados, não foi suficiente para se poder tirar conclusões acerca de parâmetros que efectivamente influenciam a DTP, como as condições de mistura e agitação e a proporção água/monómero. O insuficiente tempo de polimerização, usado em cada ensaio, não nos permitiu atingir o estado estacionário, pelo que a variação de qualquer factor não terá influência visível até que se garanta o estado estacionário da mistura. Assim, seria conveniente aumentar o tempo de polimerização, de forma a atingir-se o estado estacionário, e de seguida ir variando parâmetros como a proporção água/monómero e a velocidade de agitação até se conseguir uma distribuição monodispersa.

Com a finalidade de avaliar o dimensionamento dos silos de armazenagem, estudou-se a densidade aparente do novo polímero. Verificou-se que este parâmetro não está relacionado com o tamanho médio das partículas, mas sim com a DTP, sendo que um DTP monodispersa levará a um melhor empacotamento das partículas e consequentemente a uma maior densidade aparente. Infelizmente não foi possível obter-se uma DTP monodispersa pelo que não é possível atribuir uma densidade aparente ao novo polímero. No entanto, pode-se verificar que este apresenta características muito diferentes do polímero têxtil, quer no aspecto físico, quer em aspectos de

caracterização, sendo a densidade aparente um deles. Esta última afirmação é reforçada pelo facto de o polímero têxtil apresentar uma densidade aparente de $0,40 \text{ g/cm}^3$, enquanto que o novo polímero apresenta uma densidade aparente de aproximadamente $0,20 \text{ g/cm}^3$. Apesar deste valor poder não ser o exacto (pois não se obteve uma DTP monodispersa) será muito próximo do real. Portanto, o novo polímero ocupará maior volume que o polímero têxtil levando-nos a concluir que os silos, dimensionados para armazenamento do polímero têxtil, armazenarão uma menor quantidade do novo polímero.

Com uma nova formulação da fibra de poliacrilonitrilo, tornou-se necessária a quantificação de comonomeros vinílicos pelo que, se pretendeu com este estudo validar uma técnica de quantificação, recorrendo a material e equipamentos disponíveis no laboratório.

Assim, optou-se por implementar a técnica de bromação e optimizá-la, tanto quanto possível, estudando as variáveis que afectam directamente esta técnica, tais como a toma, as condições de armazenagem do comonomero vinílico, o tempo das reacções 7.1 e 7.3 e o tempo de permanência num banho de gelo.

No âmbito de quantificar os comonomeros vinílicos, iniciou-se o estudo pela variação dos tempos de reacção, concluindo-se que estes poderiam ser optimizados, nomeadamente o tempo de permanência no banho de gelo que seria de 25 minutos, bem como o tempo da reacção 7.1, que no mínimo deveria ser de 40 minutos. Com estes tempos, garantiu-se a minimização do erro associado à técnica. No entanto, elaboradas várias análises, respeitando as condições que se previam acarretar um menor erro, verificou-se que este erro oscilava muito, chegando a obter-se valores de erro menor que 1% a erros superiores a 4%. Esta discrepância de resultados deve-se ao erro que o próprio método acarreta uma vez que estamos a trabalhar com compostos que volatilizam muito facilmente, sendo que um simples destapar do frasco, onde estes compostos estão, pode levar a erros muito diferentes, pois o bromo pode sair do sistema. Assim, não foi possível consolidar os resultados, pelo que não é possível garantir que os tempos de espera obtidos são os mais indicados e que de facto garantem a redução do erro para um valor mínimo.

A quantificação da porosidade da fibra PAN produzida na FISIFE é muito importante, sendo por isso este um dos objectivos em estudo. Assim, caracterizou-se a fibra por porosimetria de mercúrio e adsorção de azoto, nas instalações da FCT-UNL.

Segundo as técnicas de porosimetria de mercúrio e adsorção de azoto, as fibras de PAN, produzidas na FISIFE, não apresentam qualquer tipo de poros abertos. Uma justificação plausível para esta inexistência de porosidade serão as condições de coagulação, que poderão originar um filme denso que envolve toda a fibra, impossibilitando que esta apresente qualquer tipo de porosidade, pelo menos acessível.

Caso pretendido, uma forma de promover a formação de poros seria a modificação das condições de *Spinning*, aumentando a temperatura do banho de coagulação e ainda garantir uma percentagem de solvente igual ou inferior a 50%.

Tentou-se também validar os resultados recorrendo a equipamentos e técnicas disponíveis na FISIFE, pelo que se avaliou a sensibilidade da técnica de picnometria de hélio, a este parâmetro.

A técnica de picnometria de hélio mostrou-se um método pouco sensível à medição da porosidade, uma vez que acarreta incertezas, não só na pesagem das amostras mas também do próprio equipamento, não conseguindo distinguir, em volume, as amostras que se previam distintas quanto à porosidade, revelando-se como tal um método inadequado para controlo/quantificação desta propriedade.

11.1 Perspectivas de trabalho futuro

No que respeita ao estudo efectuado da **viscosidade** não existe mais estudo possível, uma vez que o estudo realizado foi conclusivo. No entanto, não deixaria de ser interessante substituir os viscosímetros do equipamento por viscosímetros de Ubbelohde e efectuar as leituras automaticamente.

O estudo da DTP teve apenas como resultados três ensaios e nenhum deles nos permitiu obter uma DTP monodispersa, como pretendido. Portanto seria interessante estudar várias velocidades de agitação, bem como a variação do tipo de agitador, não esquecendo a variação da proporção água/monómero, que também se mostrou muito importante no controlo deste parâmetro.

Seria igualmente interessante prolongar o tempo de polimerização de forma a poder verificar a sua influência na DTP, bem como a realização de um ensaio industrial com as condições idênticas ao reactor piloto (pois a nível industrial, todos os parâmetros são muito mais aperfeiçoados, bem como o tempo de polimerização poder ser o suficiente para analisar a DTP) de forma a poder verificar-se o quão válido é o procedimento utilizado nos ensaios no reactor piloto.

A técnica de **quantificação de comonomeros vinílicos** por bromação não foi conclusiva. Verificou-se que a variável tempo tem uma grande importância nos resultados. No entanto, devido a condições externas inevitáveis, alguns destes valores poderão ter sido afectados. Daí que seria conveniente a repetição de alguns destes ensaios.

Uma vez que as soluções de KBrO_3 , KBr e KI são previamente preparadas e foram substituídas, seria analogamente interessante estudar a deterioração de ambas as soluções variando as suas condições de armazenamento. A solução de KBr e KBO_3 não foi armazenada sob qualquer cuidado especial. No entanto seria muito interessante seguir o que diz na bibliografia e armazená-la num frasco escuro e no frio, uma vez que estudos afirmam que estas condições retardam consideravelmente a deterioração do bromo (Friedkin, 1945).

Seria igualmente interessante estudar o efeito da temperatura, sendo referido na literatura que as temperaturas aconselhadas serão a temperatura ambiente ou abaixo desta, bem como o excesso de bromo de forma a reduzir a bromação de cadeias laterais (Vogel, 1958).

De forma a poder ter certeza da existência de **poros** na fibra PAN, sugere-se que se realize um ensaio SEM, que nos permita ter certeza dos resultados obtidos por outras técnicas. No entanto, na FISIFE, pode-se ainda estudar a porosidade por adsorção de iodo.

Caso este método indicie a existência de porosidade, não seria correcto dispensar uma análise SEM, uma vez que dois métodos muito utilizados para este efeito (porosimetria de mercúrio e adsorção de azoto) não evidenciaram a existência de poros abertos.

Pode, no entanto, acontecer a existência de poros internos, que não têm continuidade para o exterior da fibra, sendo por isso inacessíveis. Para verificar a sua existência poder-se-ia proceder ao corte da fibra de forma a tornar estes poros internos acessíveis.

12. Referências bibliográficas

- ARAÚJO, D.F. (2011), "Titulação Potenciométrica", URL: <http://autquim.blogspot.pt/2011/12/titulacao-potenciometrica.html>.
- ASUA, J.M. (2007), "Polymer Reaction Engineering", Blackwell Publishing, Oxford, pág. 17, 23, 211-214.
- CHANDRAGIRI, R.; SASTRY, R.C. (2001), "Synthesis of Itaconic Acid using Ustilago Maydis", *Can. J. Chem. Eng. Technol.* **2**(7), 128-135.
- DAY, A.R.; TAGGART, W.T. (1928), "Unification of Bromination Methods of Analysis as Applied to Phenols and Aromatic Amines", *Ind. Eng. Chem.* **20**(5), 545-547.
- FONSECA, I.M. (2011), "Preparação e Caracterização de Catalisadores", Apontamentos da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Mestrado Integrado em Engenharia Química e Bioquímica, Caparica.
- FRIEDKIN, M. (1945), "Determination of Itaconic Acid in Fermentation Liquors", *Ind. Eng. Chem.* **17**(10), 637-639.
- GIESCHE, H. (2006), "Mercury Porosimetry: a General (Practical) Overview", *Part. Syst. Charact.* **23**(1), 9-19.
- GIMENEZ, I.F.; FERREIRA, O.P.; ALVES, O.L. (2004), "Desenvolvimento de Ecomateriais: Materiais Porosos para Aplicação em Green Chemistry (Química Verde)". In: PietroTundo ; Rita Hoyos. (Org.). Green Chemistry in Latin America Series. Buenos Aires, Argentina: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)/INCA, 2004, v. 11, p. 110-127.
- GLOVER, P. (2001), "Chaper 5. Porosity", In: "Formation Evaluation MSc Petroleum Geology", Department of Geology and Petroleum Geology, University of Aberdeen, UK , pp. 43-53.
- GOUVEA, D. (2011), "Porosimetria ao Mercúrio". Disponível em: <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_7_Porosimetria_ao_Mercr_o_PMI-2201.pdf>. Acesso: Março, 2012.
- HAMADA, M.; HOSAKO, Y.; YAMADA, T.; SHIMIZU, T. (2001), "Acrylonitrile-based Precursor Fiber for the Formation of Carbon Fiber, Process for Preparing Same, and Carbon Formed from Same", US Patent 6,326,451.
- KASTNER, J.; PLANK, B.; SALABERGER, D.; SEKELJA, J. (2010), "Defect and Porosity Determination of Fiber Reinforced Polymers by X-ray Computed Tomography", 2nd. *Int. Symp. NDT in Aerospace*, November 22nd to 24th, Hamburg, pp. 1-12.
- KENT, J.A. (2007), "Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology", Springer Science, New York, p. 1348.
- LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E.E.C. (2001), "Caracterização de Polímeros", e-papers, Rio de Janeiro, pág. 57-61, 125-127, 129-132, 134-140, 146-147.
- MASSON, J.C. (1995), "Acrylic Fiber Technology and Applications", Marcel Dekker, New York, pág. 38, 51-53, 246, 247.
- MERKUS, H.G. (2009), "Particle Size Measurements", Springer Science + Business Media B.V., Dordrecht , pág. 34-36.
- MIKOLAJCZYK, T.; BOGUN, M.; KOWALCZYK, A. (2005), "Effect of Fiber-spinning Conditions on The Properties of Nanosílica-containing Precursor PAN Fibers", *Fibers & Textiles in East. Eur.* **13**(3), 30-34.
- MORGAN, P. (2005), "Carbon Fibers and their Composites", Taylor & Francis, Boca Raton, pág. 137, 101, 124-129.
- NAGY, V.; VAS, L.M. (2005), "Pore Characteristic Determination with Mercury Porosimetry in Polyester Staple Yarns", *Fibers & Textiles in East. Eur* **13**(3), 21-26.

- PABST, W.; GREGOROVÁ, E. (2007), "Characterization of Particles and Particle Systems", ICT Prague, Prague, pág. 1, 18, 21-24.
- PILLING, S. (2011), "Determinação da Viscosidade de Líquidos". Disponível em: <http://www1.univap.br/spilling/FQE1/FQE1_EXP4_ViscosidadeLiquidos.pdf>. Acesso: Março, 2012.
- PINTO, M.R. (2010), "Viscosidade de soluções diluídas de polímeros", UNICAMP, Campinas, pág. 1-15.
- POLLOCK; D.J.; KRATZ, R.F. (1980), "Methods of Experimental Physics", Academic Press, Monroeville, pág. 13-16, 19-21.
- RAWLE, A. (1993), "Basic Principles of Particle Size Analysis", Malvern Instruments Limited, Worcestershire, pp. 1-8.
- REKUVIENĖ, R.; Kazys, R. (2011), "Viscosity and density measurement methods for polymer melts", *Ult. Res. Inst.*, **66**(4), 20-25.
- SOBHANIPOUR, P.; CHERAGHI, R.; VOLINSKY, A.A. (2011), "Thermoporometry study of coagulation bath temperature effect on polyacrylonitrile fibers morphology", *Thermochimica Acta* **518** (1-2), 101-106.
- TSAI, J-S. (1994), "The Traps in Characterization of PAN and Carbon Fibers by the Mercury Porosimetry Method", *J. Polym. Res.* **1**(4), 393-397.
- TSAI, Y.-C.; HUANG, M.-C.; LIN, S.-H.; SU, Y.-C. (2001), "Method for the Production of Itaconic Acid Using *Aspergillus Terreus* Solid State Fermentation", US Patent 6,171,831.
- VÁCLÁVOVÁ, E.; KELEMEN, P.; HRIVÍK, A. (1994), "Nonaqueous Potentiometric Titration of Copolymers Containing Itaconic Acid or its Monoesters", *Chem. Papers* **48**(3), 203-205.
- VÁRIOS (2008), "Determinação da Massa Molecular de um Polímero por Viscosimetria". In: "Guia de Laboratórios de Ciências de Engenharia Química I - Módulo I: Química-Física", Licenciatura em Ciências de Engenharia Química, Ed. J. M. Gaspar Martinho, Instituto Superior Técnico, Lisboa, pág. 39-47.
- VÁRIOS (2009), "Industrial Instrumentation and Control", McGraw-Hill, New York, pág. 243-244, 271, 274-277.
- VÁRIOS (2010), "A Guidebook to Particle Size Analysis", Horiba Scientific, Irvine, pág. 1-2, 6-9, 15-17.
- VÁRIOS (2011), "Manual de Acolhimento", FISIFE, Lavradio.
- VOGEL, A.I. (1958), "Hydroxyl Groups (Phenols)". In: "Elementary Practical Organic Chemistry – Part III: Quantitative Organic Analysis", Longman, London, pág. 686-691.
- WEBB, P.A., (2001), "An Introduction to the Physical Characterization of Materials by Mercury Intrusion Porosimetry with Emphasis on reduction and Presentation of Experimental Data", Micrometrics Instrument Corp., Norcross, pág. 4-8.
- WESTERMANN, J. (2010), "Particle Size Distributions - Dynamic Image Analysis Beats Laser Diffraction", G.I.T. Lab. J. Eur. **9-10**, 39-41.
- WESTERMARCK, S. (2000), "Use of Mercury Porosimetry and Nitrogen Adsorption in Characterization of the Pore Structure of Mannitol and Microcrystalline Cellulose Powders, Granules and Tablets", Academic Dissertation, Helsinki, pág. 2-10.

13. Anexos

13.1 Anexo A: Massa molecular

13.1.1 Anexo A.1: Tempos de escoamento e *NSP*, para diferentes concentrações

Tabela 13.1 – Tempos de escoamento e respectivos *NSP* para uma concentração de 0,2 g/dl.

Massa (g)	Viscosímetro de Cannon-Fenske			Viscosímetro de Ubbelohde				
	t_0 (s)	t_s (s)	<i>NSP</i>	t_0 (s)	t_s (s)	<i>NSP</i>	η_{rel}	Erro Relativo (%)
0,2007	220,77	290,64	0,1591	273,91	361,56	0,1622	1,322	1,092
	221,05	290,66		273,84	362,35			
		290,70		273,58	361,95			
0,2003	221,16	291,25	0,1592	272,71	360,74	0,1613	1,319	0,480
	221,67	291,24		273,08	360,04			
		291,26		273,37	360,09			
0,2003	224,31	296,11	0,1613	273,5	360,53	0,1605	1,318	0,019
	224,54	296,10		273,49	360,55			
		296,20		273,84	360,69			
0,2000	221,63	290,64	0,1589	272,77	359,50	0,1601	1,317	0,220
	220,63	290,64		273,04	359,28			
		290,64		273,01	359,43			
0,2004	222,9	293,27	0,1585	272,75	358,49	0,1590	1,315	0,940
	223,44	293,30		272,74	38,70			
		293,33		272,84	358,99			
0,2006	224,05	295,65	0,1621	272,57	359,18	0,1599	1,317	0,393
	223,33	295,64		272,58	359,06			
		295,63		272,8	359,15			

Tabela 13.2 – Tempos de escoamento e respectivos *NSP* para uma concentração de 0,3 g/dl.

Massa (g)	Viscosímetro de Cannon-Fenske			Viscosímetro de Ubbelohde				
	t_0 (s)	t_s (s)	<i>NSP</i>	t_0 (s)	t_s (s)	<i>NSP</i>	η_{rel}	Erro Relativo (%)
0,3007	224,15	336,18	0,1677	272,71	408,3	0,1672	1,497	0,030
	224,46	336,16		273,08	408,91			
		336,15		273,37	409,19			
0,3003	222,94	334,13	0,1676	273,5	409,95	0,1676	1,498	0,225
	223,23	334,15		273,49	409,79			
		334,2		273,84	409,66			
0,3006	224,78	336,08	0,1682	272,77	408,2	0,1663	1,494	0,530
	223,34	336,08		273,04	407,45			
		336,09		273,01	408,07			
0,3004	221,13	329,6	0,1647	272,75	409,73	0,1686	1,501	0,865
	221,5	329,61		272,74	409,65			
		329,64		272,84	409,01			
0,3004	224,06	334,2	0,1656	273,01	409,11	0,1676	1,498	0,218
	223,87	334,14		272,91	408,64			
		334,16		272,99	408,88			
0,3002	222,77	333,06	0,1664	273,7	408,06	0,1660	1,493	0,748
	223,22	333,18		272,97	408,06			
		333,23		273,29	407,88			

Tabela 13.3 – Tempos de escoamento e respectivos *NSP* para uma concentração de 0,4 g/dl.

Massa (g)	Viscosímetro de Cannon-Fenske			Viscosímetro de Ubbelohde				
	t_0 (s)	t_s (s)	<i>NSP</i>	t_0 (s)	t_s (s)	<i>NSP</i>	η_{rel}	Erro Relativo (%)
0,4006	224,06	378,73	0,1741	272,75	460,91	0,1743	1,690	0,042
	224,16	378,73		272,74	461,44			
	378,75			272,84	461,03			
0,4003	224,06	378,01	0,1737	273,01	461,55	0,1747	1,692	0,199
	223,87	377,98		272,91	462,34			
	377,97			272,99	461,41			
0,4003	223,97	378,86	0,1744	273,7	461,11	0,1738	1,688	0,302
	224,28	378,88		272,97	461,96			
	378,91			273,29	461,17			
0,4001	223	374,96	0,1725	273,24	461,99	0,1749	1,692	0,302
	222,68	374,99		273,07	461,95			
	375,04			273	462,34			
0,4006	222,67	375,94	0,1736	272,57	460,37	0,1737	1,688	0,350
	222,85	375,97		272,58	460,2			
	376,04			272,8	460,43			
0,4004	224,05	378,74	0,1750	272,57	461,27	0,1747	1,692	0,194
	223,33	378,75		272,58	461,25			
	378,78			272,8	461,27			

Tabela 13.4 – Tempos de escoamento e respectivos *NSP* para uma concentração de 0,5 g/dl.

Massa (g)	Viscosímetro de Cannon-Fenske			Viscosímetro de Ubbelohde				
	t_0 (s)	t_s (s)	<i>NSP</i>	t_0 (s)	t_s (s)	<i>NSP</i>	η_{rel}	Erro Relativo (%)
0,5006	222,47	421,93	0,1812	273,91	521,38	0,1826	1,904	0,669
	222,53	422,1		273,84	521,3			
		422,26		273,58	521,32			
0,5002	222,67	423,31	0,1817	272,71	518,48	0,1818	1,899	0,213
	223,21	423,38		273,08	518,69			
		423,46		273,37	518,75			
0,5002	224,31	426	0,1816	273,5	521,88	0,1832	1,907	0,106
	224,54	426,06		273,49	521,44			
		426,12		273,84	521,61			
0,5006	223,37	421,98	0,1804	272,77	518	0,1815	1,899	0,070
	222,42	422,04		273,04	518,4			
		422,12		273,01	518,41			
0,4999	221,13	417,39	0,1793	272,75	518,05	0,1817	1,899	0,187
	221,5	417,53		272,74	517,65			
		417,69		272,84	518,01			
0,5000	224,05	423,49	0,1800	273,41	517,28	0,1807	1,894	0,394
	224,09	423,56		273,05	517,82			
		423,57		273,24	517,09			
0,5000	222,64	420,8	0,1801	273,41	517,56	0,1808	1,894	0,357
	222,62	420,92		273,05	517,64			
		420,98		273,24	517,26			
0,4999	224,05	423,15	0,1797	273,41	519,38	0,1820	1,900	0,305
	224,09	423,2		273,05	518,49			
		423,25		273,24	519,31			
0,5001	222,63	420,94	0,1800	273,32	517,43	0,1810	1,895	0,243
	222,75	420,99		273,06	517,41			
		421,05		273,16	518,3			
0,5001	224,07	422,74	0,1801	273,32	517,54	0,1808	1,894	0,359
	223,14	422,78		273,06	517,66			
		422,82		273,16	517,09			
0,5	222,63	421,41	0,1805	273,32	518,69	0,1814	1,897	0,019
	222,75	421,42		273,06	518,2			
		421,46		273,16	517,75			

0,5002	223,61	423,9	0,1803	273,06	516,12	0,1798	1,890	0,891
	224,49	423,91		273,05	516,3			
		423,97		273,57	516,6			
0,5005	222,92	421,07	0,1796	273,09	517,02	0,1808	1,895	0,312
	222,93	421,15		272,91	517,35			
		421,26		272,8	517,45			
0,5005	224,05	425,53	0,1818	273,09	517,33	0,1811	1,897	0,162
	224,03	425,67		272,91	517,74			
		425,72		272,8	517,85			

Tabela 13.5 – Tempos de escoamento e respectivos *NSP* para uma concentração de 0,6 g/dl.

Massa (g)	Viscosímetro de Cannon-Fenske			Viscosímetro de Ubbelohde				
	t_0 (s)	t_s (s)	<i>NSP</i>	t_0 (s)	t_s (s)	<i>NSP</i>	η_{rel}	Erro Relativo (%)
0,6007	221,13	467,84	0,1875	272,75	580,34	0,1899	2,128	0,063
	221,5	467,91		272,74	580,2			
		467,96		272,84	580,93			
0,6004	221,13	465,58	0,1862	273,01	581,21	0,1904	2,131	0,330
	221,14	465,65		272,91	581,75			
		465,79		272,99	581,75			
0,6006	222,77	469,82	0,1864	273,7	579,26	0,1887	2,121	0,563
	223,22	469,92		272,97	579,82			
		470,03		273,29	579,92			
0,6006	223,97	473,67	0,1875	273,7	581,45	0,1895	2,126	0,118
	224,28	473,78		272,97	580,57			
		473,87		273,29	581,09			
0,6005	224,13	473,89	0,1876	273,24	581,31	0,1903	2,130	0,285
	224,21	474,02		273,07	582,16			
		474,02		273	581,83			
0,6004	222,67	469,24	0,1864	272,57	579,91	0,1897	2,127	0,002
	222,85	469,31		272,58	579,65			
		469,36		272,8	580,08			

13.1.2 Anexo A.2: Constantes de Mark-Houwink-Sakurada tabeladas para o poliacrilonitrilo

Table 5 Mark-Houwink-Sakurada Constants for Determination of M_V for Polyacrylonitrile in Various Solvents

Temp. (°C)	$K' \times 10^3$ (mL/g)	α	Mol. wt. range $MW \times 10^{-4}$	Method ^a	Prep. ^b F,P	Ref.
-Butyrolactone						
20	34.3	0.730	4–40	LV(LS)	F	117
30	57.2	0.67	4–30	SA	F	118
30	34.2	0.70	6–30	SA	F	118
30	40.0	0.69	15–53	LS	P	119
50	28.7	0.74	4–40	LS	F	117
Dimethylformamide						
20	17.7	0.78	7–30	LS	F	120
25	16.6	0.81	5–27	SD	F	121
25	24.3	0.75	3–25	LS	P	122
25	39.2	0.75	3–100	OS	P	123
Deionized Dimethylformamide						
25	15.5	0.80	3–10	LS,SD	F,P	124
25	39.6	0.75	4–30	OS	P	125
25	44.3	0.70	2–20	LS	P	125
25	69.8	0.65	8–140	LS	P	126
30	29.6	0.74	4–30	SA	F	118
30	33.5	0.72	16–48	LS	P	119
35	27.8	0.76	3–58	DV	F	127
35	31.7	0.746	9–76	LS	F	117
50	30.0	0.752	4–102	LV	F	117
Dimethylacetamide						
20	30.7	0.761	2–40	LV	F	117
Acrylonitrile-Methylacrylate Copolymer in Dimethylformamide						
25	21.3	0.74	5–53	—	—	128

^aMethods: osmometry (OS), light scattering (LS), limiting viscosity number-molecular weight relationship (LV), Archibald's method for approaching sedimentation equilibrium (SA), sedimentation and diffusion (SD), diffusion and viscosity (DV)

^bPreparation of samples: fractionation (F), polymerization (P).

Source: Data by Kurata et al. [116].

fate-bisulfite redox initiator system, which resulted in ionizable sulfate and sulfonate end groups. For the solution polymers, reliable results could be obtained using distilled DMF, but for the aqueous polymers it was necessary to deionize the solutions and remove all traces of water. A comparison of the M_n

Figura 13.1 – Constantes de Mark-Houwink tabeladas para o poliacrilonitrilo, num determinado solvente, temperatura de operação e respectiva técnica de medição. (Masson, J.C., "Acrylic Fiber Technology and Applications", Marcel Dekker, New York, 1995)

13.2 Anexo B: Porosidade

13.2.1 Anexo B.1: representação esquemática do funcionamento do picnómetro de hélio.

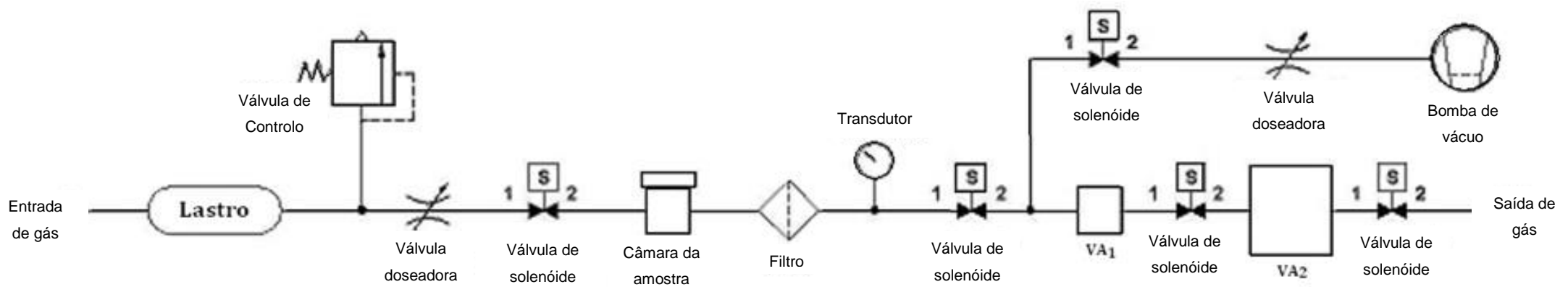


Figura 13.2 – Representação esquemática do princípio de funcionamento do picnómetro de gás.